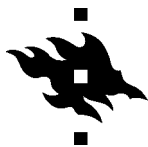


Pro gradu -tutkielma

Fotokatalyyttisten materiaalien käyttö koboltin erottamisessa ydinvoimalaitosten jätevesistä

Ria Tahvanainen

Helsingin yliopisto, Kemian laitos, Radiokemian laboratorio
27.10.2015



Tiedekunta/Osasto Fakultet/Sektion – Faculty Matemaattis-luonnontieteellinen		Laitos/Institution – Department Kemian laitos	
Tekijä/Författare – Author Ria Tahvanainen			
Työn nimi / Arbetets titel – Title Fotokatalyyttisten materiaalien käyttö koboltin erottamisessa ydinvoimalaitosten jätevesistä			
Oppiaine / Läroämne – Subject Radiokemia			
Työn laji/Arbetets art – Level Pro gradu -tutkielma		Aika/Datum – Month and year Lokakuu 2015	Sivumäärä/ Sidoantal – Number of pages 69
Tiivistelmä/Referat – Abstract <p>Fotokatalyysi on yksi tutkituimpia aiheita monilla eri tieteenaloilla ja sen pääasiallinen käyttötarkoitus on nesteiden ja kaasujen puhdistus orgaanisista ja epäorgaanisista yhdisteistä. Ydinvoimateollisuudessa fotokatalyysiä käytetään yleensä putkistojen pintojen puhdistusmentelmien kompleksinmuodostajien hajottamisessa, jotta aktivoituneet korroosiotuotteet saadaan erotettua liuoksesta esim. kationinvaihtohartseilla.</p> <p>Yleisesti fotokatalyysitutkimuksissa keskitytään fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin, mutta tässä pro gradu -työssä tutkittiin kahden fotokatalyytin Bi_2WO_6:n (BiWO) ja $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$:n ($\text{SbBiWO}$) sorptiotehokkuutta koboltille. BiWO:n fotokatalyyttisiä ominaisuuksia on tutkittu paljon, mutta sitä ei ole vielä saatavilla kaupallisesti kuten fotokatalyytti TiO_2. Toisin kuin TiO_2, BiWO pystyy toimimaan fotokatalyyttinä UV-valon lisäksi näkyvässä valossa. BiWO:n sorptiotehokkuus koboltille on kiinnostava aihe, eikä siitä ole aiemmin julkaistu tutkimuksia. Koboltin sorptiota tutkittiin pH:n funktiona pimeässä tapahtuvissa sorptiokokeissa ja UV-reaktori sorptiokokeissa. Fotokatalyyttien toimivuutta testattiin lopuksi myös ydinvoimalaitosten jätevesillä.</p> <p>Kumpikin tutkituista fotokatalyyteistä osoitti hyviä sorptio-ominaisuuksia koboltille 0,01 M NaNO_3-liuoksessa, kun $\text{pH} > 9$ sekä hyviä fotokatalyyttisiä ominaisuuksia 40 μM EDTA- ja 10 mM oksalaattiliuoksissa. SbBiWO-kokeissa saavutettiin korkeammat K_d-arvot ^{57}Co-merkkiaineelle kuin BiWO:lla. pH:lla oli erittäin suuri merkitys fotokatalyyttien toimivuuteen. Testattaessa fotokatalyyttien ominaisuuksia Loviisan ja erään ulkomaalaisen ydinvoimalaitoksen jätevedessä, tulokset olivat heikkoja. Sorptiota oli havaittavissa, mutta liuosten koboltista saatiin eroteltua vain alle 21 %.</p> <p>Fotokatalyyteistä tulisi jatkossa selvittää tarkemmin, onko niiden sorptiotehokkuus koboltille mahdollisesti jopa haitallista. Fotokatalyytti, jonka pintaan adsorboituu metalli-ioneja estäen sen fotokatalyyttiset ominaisuudet, ei sovellu osaksi ydinvoimalaitosten puhdistusjärjestelmää. Jos tulevaisuudessa tutkimuksissa pystytään osoittamaan, että BiWO ja SbBiWO ovat tehokkaita fotokatalyyttejä ja yli 90 % liuoksen koboltista saadaan erotettua, ne voisivat olla osa erittäin tehokasta ydinvoimalaitoksien jätevesien puhdistusjärjestelmää.</p>			
Avainsanat – Nyckelord – Keywords Fotokatalyysi, Bi_2WO_6 , UV-reaktori, puhdistusjärjestelmä			
Säilytyspaikka – Förvaringställe – Where deposited Kumpulan kampuskirjasto ja E-thesis			
Muita tietoja – Övriga uppgifter – Additional information Ohjaaja: Leena Malinen			

Sisälllys

Lyhenneluettelo	iii
1. Johdanto	1
2. Koboltti ydinvoimalaitosten jätevesissä.....	2
3. Ydinvoimalaitosten jätevesien dekontaminointimenetelmät.....	4
3.1. EDTA:n hyödyntäminen puhdistusmenetelmissä.....	4
3.2. Oksalaatin hyödyntäminen puhdistusmenetelmissä	6
3.3. Muut menetelmät	8
4. Koboltin ja sen kompleksien poistaminen vesiliuoksesta	8
4.1. Koboltin kompleksoituminen	9
4.2. Fotokatalyysi	10
4.2.1. Fotokatalyysin teoria	11
4.2.2. Homogeeninen fotokatalyysi	12
4.2.3. Heterogeeninen puolijohdefotokatalyysi	14
4.2.4. Fotokatalyytit	17
4.3. Ioninvaihto.....	22
4.3.1. Ioninvaihdon teoria.....	23
4.3.2. Tutkitut ioninvaihtimet	24
4.4. Muut menetelmät	26
5. Tutkimuksen tarkoitus.....	27
6. Käytetyt menetelmät ja laitteet	28
6.1. Hydroterminen synteesi	28
6.1.1. BiWO:n ja SbBiWO:n synteetit	28
6.2. Röntgendiffraktion toimintaperiaate.....	29
6.3. Kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopin toimintaperiaate.....	31
7. Kokeiden suoritus	32
7.1. Sorptiokokeet pimeässä.....	33
7.2. Sorptiokokeet UV-reaktorissa	33

8. Tulokset	34
8.1. BiWO:n ja SbBiWO:n karakterisointi.....	34
8.2. Sorptiokokeet NaNO ₃ –liuoksessa	39
8.3. Sorptiokokeet EDTA –liuoksessa	43
8.4. Sorptiokokeet oksalaattiliuoksessa.....	46
8.5. Sorptiokokeet natriumkarbonaatti-puskuriliuoksissa.....	49
8.6. Sorptiokokeet Loviisan ydinvoimalaitoksen jäteveden simulanttiliuoksessa	51
8.7. Sorptiokokeet kahden ydinvoimalaitoksen jätevedessä	53
8.8. Sorptiokokeet rautaliuoksessa.....	57
9. Yhteenveto ja johtopäätökset.....	58
Viitteet	61
Liitteet.....	67
Liite 1: Pimeässä tapahtuneiden sorptiokokeiden pH tulokset alussa ja lopussa.....	67
Liite 2: UV-reaktori sorptiokokeisen pH tulokset alussa ja lopussa	68
Liite 3: Loviisan liuoksen UV-kokeen aktiivisuustulokset.....	69

Lyhenneluettelo

AOT	Kehittyneet hapetusmenetelmät (Advanced Oxidation Technologies)
AP	Emäksinen permanganaatti (alkaline permanganate)
BiWO	Fotokatalyytti, Bi_2WO_6
BWR	Kiehutusvesireaktori (Boiling Water Reactor)
CAN-DECON TM	Puhdistusmenetelmä (CANadian DECONtamination process)
CAN-DEREM TM	Puhdistusmenetelmä (CANadian DEcontamination and REMediation process)
CANDU	Ydinreaktorityyppi (CANada Deuterium Uranium)
CITROX	Puhdistusmenetelmä (CITRic acid and OXalic acid)
CORD UV	Puhdistusmenetelmä (Chemical Oxidation Reduction Decontamination)
DfD	Puhdistusmenetelmä (Decontamination for Decommissioning)
DfDx	Puhdistusmenetelmä (Decontamination for Decommissioning - Improved)
EDTA	Dietyleenitriamiinipentaetikkahappo
FeSEM	Kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskooppi
LOMI	Puhdistusmenetelmä (Low-Oxidation-state transition Metal Ion)
PWR	Painevesireaktori
SbBiWO	Fotokatalyytti, $\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{WO}_6$
UV	Ultravioletti
VVER	Venäläinen painevesireaktori
XRD	Röntgendiffraktio

1. Johdanto

Ydinvoimalaitosten jäähdytysvesien putkistojen materiaalit, joita ovat esim. monelli, inkonelli hiiliteräs ja ruostumaton teräs, kärsivät korroosiosta primääripiirin vedenkierron olosuhteiden mm. jäähdytysveden korkean lämpötilan takia. Syntyneet korroosiotuotteet aktivoituvat virratessaan ytimen läpi, ja niistä ^{60}Co on merkittävin. Aktivoituneet korroosiotuotteet jäävät kiinni putkistoa suojaavaan oksidipintaan esim. Fe_3O_4 :in hiiliteräksessä. Putkistoihin kerääntynyt aktiivisuus kasvattaa työntekijöiden säteilyannosta.

Ydinvoimalaitosten puhdistusjärjestelmien osana voidaan käyttää erilaisia kompleksinmuodostajia. Niitä ovat mm. EDTA, sitruunahappo, oksaalihappo ja/tai askorbiinihappo, jotka kiertävät jäähdytysjärjestelmässä muodostaen vahvoja komplekseja aktivaatiotuotteiden, kuten ^{60}Co , kanssa. Yleisesti puhdistus päättyy ei-selektiivisiin ioninvaihtohartseihin, jotka erottavat liuoksesta sekä aktiiviset että stabiilit ionit.

Ydinvoimalaitosten jätevesien puhdistusta käsittelevissä tieteellisissä tutkimuksissa on viimeisinä vuosikymmeninä keskitytty ionien selektiiviseen erottamiseen liuoksista. Tutkituimmat menetelmät ovat selektiiviset epäorgaaniset ioninvaihtimet ja fotokatalyysi, mutta myös esim. erilaisia nanosuodattimia on tutkittu. Tarkoituksena on joko pystyä erottamaan ^{60}Co liuoksesta Co-komplekseina tai hajottaa kompleksit, minkä jälkeen Co^{2+} -ionit tai koboltin varaukselliset hydroksikompleksit erotetaan liuoksesta. Selektiivistä erotusta häiritsevät stabiilit metalli-ionit kuten Na^+ ja $\text{Fe}^{2+/3+}$, jotka ovat liuoksissa usein huomattavasti suurempina pitoisuuksina kuin aktivoituneet korroosiotuotteet.

Tämän pro gradu -työn kirjallisessa osassa käsiteltävä teema on koboltin ja sen kompleksien erottaminen ydinvoimalaitosten jätevesistä. Ensimmäiseksi perehdytään ^{60}Co :n syntymiseen ydinvoimalaitoksissa sekä sen kerääntymiseen ja puhdistukseen primääripiirin vedenkierrossa. Seuraavaksi keskitytään fotokatalyysiin ja sen soveltuvuuteen erottaa koboltti ja Co-kompleksit liuoksista. Lopuksi käsitellään vielä muita menetelmiä koboltin erottamiseen: ioninvaihto epäorgaanisilla ioninvaihtimilla tai käyttämällä nanosuodattimia.

Tutkielman käytännön osassa tutkittiin kahden fotokatalyytin Bi_2WO_6 :n (BiWO_6) ja $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$:n (SbBiWO_6) sorptiotehokkuutta koboltille. BiWO_6 :n fotokatalyyttisiä ominaisuuksia on tutkittu paljon, mutta sitä ei ole vielä saatavilla kaupallisesti kuten

fotokatalyytti TiO_2 . Toisin kuin TiO_2 , BiWO_3 pystyy toimimaan fotokatalyyttinä UV-valon lisäksi näkyvässä valossa. BiWO_3 :n sorptiotehokkuus koboltille on kiinnostava ja tutkimaton aihe fotokatalyytissä. Materiaalit syntetisoitiin tutkimuksen alussa itse ja ne karakterisoitiin XRD:lla ja FeSEM:illa.

2. Koboltti ydinvoimalaitosten jätevesissä

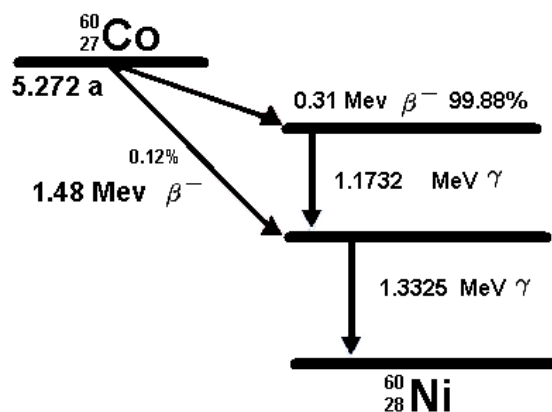
Ydinvoimalaitosten työntekijöiden säteilyannostusta nostaa primääripiirin vedenkiertoon kertyneet aktivoituneet korroosiotuotteet. Vedenkierron epäpuhtaudet ja korroosiotuotteet (esim. ^{60}Co) syntyvät jäähdyteveden ja putkistojen metallipintojen välisestä vuorovaikutuksesta. Suomen ydinvoimalaitoksissa on käytössä kiehutusvesireaktoreita (Olkiluoto Ol-1 ja Ol-2) ja painevesireaktoreita (Loviisa Lo-1 ja Lo-2). Kiehutusvesireaktoreissa (BWR) tapahtuu veden radiolyysiä primääripiirin vedenkierrossa, minkä seurauksena jäähdytevesi sisältää vaihtelevia pitoisuuksia happea, vetyä ja vetyperoksidia. Veden radiolyysiä tapahtuu myös painevesireaktoreissa (PWR), mutta niissä reaktio ei pääse etenemään suuremman paineen takia. Kiehutusvesireaktoreissa primääripiirin vedessä olevien hapettimien pitoisuudet voivat nousta veden radiolyysistä johtuen tarpeeksi suuriksi, että aiheutuu korroosiota tarkemmin raerajakorroosiota. Raerajakorroosio etenee raerajojen pintojen suuntaisesti, minkä seurauksena materiaalista irtoaa palasia. Ydinvoimalaitoksissa käytettävistä rakennusmateriaaleista ruostumattomat teräkset ja lujat alumiiniseokset, kuten Al-Cu tai Al-Mg, ovat alttiimpia materiaaleja raerajakorroosiolle. ^{[1],[2]}

Esimerkiksi kiinalaisissa kiehutusvesireaktoreissa^[2] on hyödynnetty hapettumista vastaan mm. vetyvesikemiaa, jossa primääripiirin vedenkiertoon lisätään vetyä. Sillä on kuitenkin haittavaikutuksia. Aktivaation tuloksena syntyy enemmän radioaktiivista typpikaasua, joka kulkee höyryputkia pitkin. Kaasumainen radioaktiivinen typpi voi päästä vuotamaan ilmakehään ydinvoimalaitoksesta. Epäpuhtauksina olevien metallien liikkuvuus paranee, jolloin ne päätyvät pidemmälle primääripiirin vedenkierron putkistoissa. Silloin ne lisäävät työntekijöiden säteilyannosta. ^[2]

Ydinvoimalaitosten reaktoreiden rakennusmateriaaleina käytetään mm. hiiliterästä, ruostumatonta terästä, Monel-400:a (nikkeli-kupariseos), inkonellia ja kovahitsausmateriaaleja. Inkonelli on nikkeli-kromisuperseos eli metalliseos, joka säilyttää

mekaaniset ominaisuutensa korkeissakin lämpötiloissa. Kovahitsausmenetelmä on teollisuuden prosessi, jossa pohjana toimivan metallin (esim. hiiliteräs) päälle levitetään kovempaa ja kestävämpää metallia (esim. Co pohjainen Cr-W seosteinen -metalli).^{[1],[2],[3]} Voimalaitoksessa käytettyjen materiaalivalintojen perusteella korroosiotuotteiden suhteet vaihtelevat primääripiirin vedenkierrossa. Joissakin kiehutusvesireaktorivoimalaitoksissa voi korroosiotuotteista jopa yli 90 % olla rautaa, kun taas joissakin laitoksissa nikkelin prosentuaalinen osuus voi nousta jopa 20 %:iin. Kromia esiintyy primääripiirin vedenkierrossa yleisesti ottaen vain 3-20 ppb ja kobolttia on n. 1 % koko korroosiotuotepitoisuudesta.^[1]

Jäähdytysveden virratessa painevesi- tai kiehutusvesireaktoreissa ytimien läpi, missä polttoainesauvoja pommitetaan neutroneilla, vedessä olevat inaktiiviset epäpuhtaudet ja mahdolliset korroosiotuotteet aktivoituvat. Nämä aktivoituneet metallit saattavat kertyä primääripiirin vedenkierron putkistojen pinnalle. Osa putkistojen sisäpintoihin kertyneistä aktivoituneista korroosiotuotteista ja epäpuhtauksista saattaa vapautua takaisin vedenkiertoon pienhiukkasina. ^{24}Na , ^{56}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co ja ^{99}Mo ovat merkittävimmät aktivoitumisessa syntyneet radionuklidit. Reaktorin ollessa käynnissä painevesireaktoreissa suurimman säteilyannoksenlähde on ^{56}Mn . Reaktorin sammuttua noin 36 % työntekijöiden säteilyannoksen kokonaisaktiivisuudesta johtuu ^{60}Co :stä. Kiehutusvesireaktoreissa ^{60}Co on merkittävin säteilyannoksen tuottaja myös reaktorin ollessa käynnissä. ^{60}Co :llä on suhteellisen pitkä puoliintumisaika (5,3 vuotta) ja erittäin korkea gammahajoamisenergia (kuva 1).^{[4],[5]}



Kuva 1: ^{60}Co :n hajoamiskaavio

Radioaktiivinen koboltin isotooppi, ^{60}Co , syntyy neutroniaktivaatiolla stabiilista isotoopista: $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$.^[6] Koboltti voi esiintyä BWR- ja PWR-reaktoreissa primääripiirin vedenkiirroissa monissa eri muodoissa: ionina (Co^{2+}), kolloidina tai liukenemattomana oksidina (CoO). Tosin on mahdollista, että kiehutusvesireaktorin primääripiirin vedenkierron olosuhteissa koboltin oksidi on pieninä pitoisuuksina (alle 20 ppb) liukoisessa muodossa. Koboltti kertyy primääripiirin vedenkierrossa putkiston sisäpinnoille, pumppuihin ja venttiileihin sekä reaktoriytimen materiaalien pinnoille. Esimerkiksi hiiliteräspankkit on yleensä suojattu korroosiolta oksidikerroksella (Fe_3O_4), joka sitoo ^{60}Co :tä itseensä. Kertyneet epäpuhtaudet saattavat aiheuttaa ongelmia reaktorin toiminnassa, joista yleisimmät ovat lämmönvirtauksen tehokkuuden pienenemistä ja jotkin putkiviatiat.^{[1],[4]}

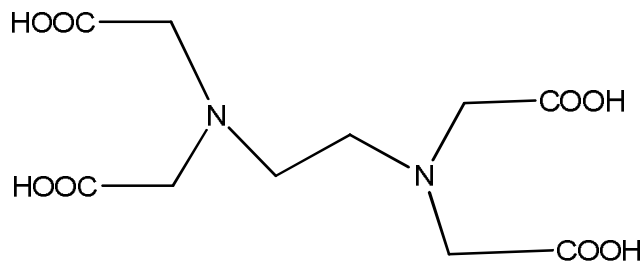
3. Ydinvoimalaitosten jätevesien dekontaminointimenetelmät

Ydinvoimalaitosten primääripiirin vedenkierron puhdistukseen on kehitelty useita fysikaalisia ja kemiallisia menetelmiä. Menetelminä on käytetty mm. jäähdytysveden puhdistamista, veden kemian säätöä tai orgaanisia ioninvaihtohartseja. Mikään edellä mainituista menetelmistä ei ole kuitenkaan pystynyt estämään epäpuhtauksien kertymisestä aiheutuvia ongelmia. Edellä mainittujen menetelmien rinnalle on kehitetty kemiallinen puhdistus eli kelaatio, jossa käytetään kompleksinmuodostajia eli ligandeja sitomaan metalli-ioneja. Kelaatiossa Lewis-hapan metalli-ioni tarttuu saman molekyylin useampaan Lewis-emäksiseen ryhmään. Ydinvoimalateollisuudessa käytettyjä ligandeja ovat mm. etyleenidiaminitetraetikkahappo (EDTA), oksaali-, sitruuna- ja askorbiinihappo.^{[7],[8]}

3.1. EDTA:n hyödyntäminen puhdistusmenetelmissä

Puhdistamiseen tarkoitetun ligandin valintaan vaikuttaa kaksi asiaa. Ligandin täytyy pystyä liuottamaan tai hajottamaan primääripiirin vedenkierron materiaalien pinnoille kerääntyneitä epäpuhtauksia ja korroosiotuotteita. Toiseksi ligandin täytyy olla yhteensopiva primäärin vedenkierron rakennusmateriaalin kanssa. EDTA muodostaa erittäin helposti pysyviä komplekseja. Se on erittäin tehokas liuottamaan epäpuhtauksia ja on edullinen. Painevesireaktoreissa on todettu EDTA:n poistavan hyvin korroosiotuotteita primääripiirin vedenkierron putkistosta ja höyrygeneraattoreista. EDTA on myös osoitettu yhteensopivaksi hiiliteräksen ja Monel-400:n kanssa, jotka ovat yleisimmät materiaalit

painevesireaktoreiden primääripiirin vedenkierrossa. EDTA:n kemiallinen rakenne on piirretty kuvassa 2.^{[7],[9],[10]}



Kuva 2: EDTA:n rakennekaava

Ydinvoimalaitosteollisuuden lisäksi EDTA:a käytetään myös pesuaineissa, selluloosa- ja paperiteollisuudessa, valokuvauksessa, kosmetiikassa ja lääkeainevalmistuksessa. Koska EDTA:a käytetään liukoisessa muodossa, se päättyy usein luontoon jätevesien mukana. Ilmakehään EDTA ei pääse vapautumaan, koska se ei haihdu maaperästä tai vesistöistä. Luontoon päätynyt EDTA muodostaa metallikomplekseja, jolloin se vaikuttaa metallien liikkuvuuteen maaperässä ja mahdollisesti kasvien ravinteiden saantiin. EDTA:a käytetään erityisesti teollisuudessa sen hajoamattomuuden takia, joten se ei välttämättä hajoa myöskään luonnossa vaan saattaa kertyä ekosysteemiin. Tutkimuksissa on todettu, että joidenkin metallien toksisuus vähenisi niiden ollessa EDTA-komplekseissa. Metall-EDTA-kompleksin liikkuvuus luonnossa on suurempaa kuin pelkällä metallilla. Ei ole pystytty toteamaan varmuudella, millainen vuorovaikutus EDTA:lla on eläviin organismeihin.^{[7],[9],[11]}

EDTA:n käyttöä ydinvoimalaitosten puhdistusjärjestelmissä on vähennetty viime vuosikymmenellä. Sen tilalle on otettu käyttöön muita puhdistukseen soveltuvia ligandeja kuten oksaali- ja sitruunahappo. Edelleen julkaistaan EDTA:sta tutkimuksia, jotka liittyvät ydinvoimalaitosten jätevesien puhdistukseen. Esimerkiksi Unkarissa on ydinvoimalaitosten välivarastoissa tankeittain EDTA-pitoisia radioaktiivisia liuoksia. Tilanteeseen etsitään ratkaisua, jolla radioaktiiviset metalli-ionit saataisiin erotettua liuoksista EDTA-komplekseina tai vaihtoehtoisesti hajottamalla EDTA, jolloin metalli-ionit vapautuvat liuokseen ja voidaan poistaa esim. ioninvaihtimilla.^[12]

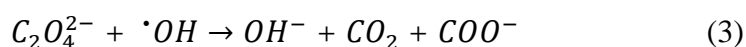
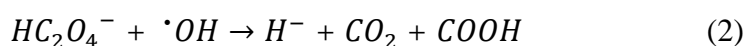
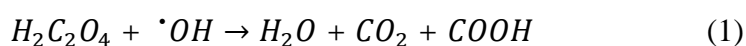
CAN-DECONTM-menetelmä on kehitetty Kanadassa alun perin CANDU-reaktoreille. Sitä on myöhemmin alettu käyttää BWR- ja PWR-reaktoreissa. Menetelmässä oksaali- ja

sitruunahapolla liuotetaan putkistojen pinnoille kertyneet metallit veteen. EDTA muodostaa metallien kanssa kompleksin pitäen ne liukoisessa muodossa, jolloin metallien kertyminen putkistojen sisäpinnoille estyy. Joidenkin ydinvoimalaitosten testeissä huomattiin, että menetelmässä käytetyn liuoksen sisältämä oksaalihappo aiheutti korroosiota ruostumattomalle teräkselle. Menetelmää on kehitetty siten, että siinä käytetään vain EDTA:a ja sitruunahapoa. Sitä alettiin kutsua AP/CAN-DEREMTM -menetelmäksi. AP viittaa emäksiseen permanganaattiin (eng. alkaline permanganate) ja sitä käytetään puhdistusprosessin alussa hapettamaan käsiteltävä pinta, jota seuraa pintojen pesu sitruunahapolla.^{[13],[14]}

3.2. Oksalaatin hyödyntäminen puhdistusmenetelmissä

Oksalaatti on oksaalihapon (HOOC-COOH) anioni, suola tai esteri. Ydinvoimalaitosten puhdistusmenetelmissä primääripiirin vedenkiertoon saatetaan lisätä oksalaattia. Silloin oksalaatti päättyy ydinvoimalaitoksen jätevesiin. Oksalaattia käytetään teollisuudessa myös mm. pesuaineissa, metallurgiassa, tekstiileissä ja lääkeaineiden valmistusprosesseissa. Oksaalihappo on yksinkertainen orgaaninen yhdiste, jossa on kaksi COOH-ryhmää. Oksaalihapon kemiallista käyttäytymistä verrataan muihin orgaanisiin happoihin, joilla on usempi COOH-ryhmä. Se pystyy toimimaan välikätenä monimutkaisten komponenttien esim. aromaattisten yhdisteiden kuten fenolien hapettumisessa. Oksaalihapolla on myös puskuriominaisuuksia, joilla se pystyy pitämään liuoksen pH:n happamana. Oksaalihappo toimii myös säteilytyössä tunnetun kemiallisen dosimetrin toiminnan perustana.^{[8],[15][16][17]}

Oksaalihapon ja oksalaatin käyttäytymistä ionisoivan säteilyn vaikutuksen aikana on tutkittu. Primääripiirin vedenkierrossa tapahtuva veden radiolyysi vaikuttaa oksalaatin toimintaan putkistojen sisäpintojen puhdistuksessa. Ydinvoimalaitoksissa tehdyillä kokeilla on pystytty tutkimaan pH:n vaikutus oksaalihapon käyttäytymiseen primääripiirin vedenkierrossa, jossa kolme eri reaktiota on mahdollista pH:sta riippuen:^{[15],[18]}



Veden radiolyysi aiheuttaa $\bullet\text{OH}$ -radikaalin syntymisen primääripiirin vedenkiertoon. Esimerkiksi neutraalilla pH alueella, jolloin $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$:n ja $[\text{HC}_2\text{O}_4^-]$:n osuus on 0 %, reaktio tapahtuu yhtälön 3 mukaan, kun taas pH 2,7:ssä HC_2O_4^- :n osuus on yli 94 %, jolloin käytännössä vain yhtälön 2 reaktio toteutuu.^{[15],[17]}

Oksaalihappoa käytetään ydinvoimateollisuudessa kahdessa eri puhdistusmenetelmässä: CITROX ja CORD. CITROX on menetelmä, jossa oksaalihappo toimii pelkistimenä ja sitruunahappo ($\text{HOOC-CH}_2\text{OHCOOH-CH}_2\text{COOH}$) kompleksinmuodostajana. CITROX-menetelmä kehitettiin pelkistämään rautaoksidi oksaalihapolla, mikä vähentää raudan saostumista. Sitruunahapon tehtävä menetelmässä on pitää metallit liukoisena, jolloin ne on helppo erottaa kationinvaihtohartseilla. CITROX menetelmä on todettu tehokkaaksi tavaksi puhdistaa ydinvoimalaitosten jätevesiä. Sen huonona puolena pidetään tarvittavien kationinvaihtohartsien suurem määrää. VVER-reaktorissa, joka on venäläinen versio PWR-reaktoreista, on käytetty AP-CITROX-metodia. Metodi on kahdeksanvaiheinen. Siinä emäksistä permanganaattia käytetään alussa hapettamaan käsiteltävä pinta, mitä seuraa pintojen pesu sitruuna- ja oksaalihapolla.^{[13],[19],[20]}

Siemens on kehittänyt CORD-tuoteperheen, joka perustuu kemialliseen, hapellisissa olosuhteissa tapahtuvaan pelkistykseen. Tuoteperhe kehitettiin, koska oli huomattu, että jokaisella ydinvoimalaitoksella oli omanlaisensa ongelmat puhdistusmetodeissa ja niihin kaikkiin haluttiin löytää yksilöllinen ratkaisu. Esimerkiksi HP/CORD D UV -metodi kehitettiin erityisesti Cr-Ni-teräsmateriaalien systeemeille. Tällöin ei ainoastaan puhdisteta kertyneitä epäpuhtausoksidikerroksia, vaan saadaan samalla liuotettua putkistojen pohjalle kertyneet emäksiset saostumat.^{[13],[21]}

CORD-prosessien testaus aloitettiin 1991. Suomessa testattiin HP/CORD UV -menetelmää vuonna 1994 Loviisan ydinvoimalaitoksessa kakkosreaktorissa. Loviisa-2 on venäläistyylinen painevesireaktori, VVER 440, jossa on kuusi höyrystintä. Kaksi Siemensin UV-reaktoria asennettiin rinnakkain osaksi primääripiirin vedenkiertoa. Oksaalihappoa käytettiin menetelmässä pelkistimenä. Lisäksi oksalaatti reagoi metallihydroksidien kanssa muodostaen metallioksalaattikomplekseja. CORD-UV-menetelmä on kaksivaiheinen. Ensimmäiseksi puhdistettavaan liuokseen lisätään oksaalihappoa, jolloin muodostuu oksalaattikomplekseja. Toisena vaiheena on foto-hapetuskäsittely, jossa käytetään otsonia ja

UV-valoa oksalaattien hajottamiseen liuoksessa. Loviisassa CORD-UV-metodilla onnistuttiin vähentämään työntekijöiden vuosittaista säteilyannosta 8,00 mSv:llä.^[21]

3.3. Muut menetelmät

Muita ydinvoimalaitoksen kelaatiota hyödyntäviä puhdistusmenetelmiä ovat mm. LOMI ja fluoriboorihappo. On myös olemassa ei-kemiallisia puhdistusmenetelmiä kuten ultraääni-puhdistus ja kuivajääpuhallus. Lisäksi on elektrokemiallisia eli elektrohiontapuhdistusmenetelmiä.^[14]

Miedosti hapettavassa metalli-ioni teknologiassa eli LOMI:ssa (eng. Low Oxidation Metal Ion) käytetään vanadiumionia (V^{2+}) pelkistimenä ja pikoliinihappoa (C_6H_5NO) ligandina. Vanadium pelkistää ferri-ionit ferroioneiksi, jotka irtoavat primääripiirin vedenkierron materiaalin sisäpinnalle muodostuneesta oksidikerroksesta. Pikoliinihappo muodostaa ferroionien kanssa kompleksin, jolloin rauta pysyy liukoisessa muodossa. Teknologian huonona puolena on se, että sitä ei voida käyttää hapellisissa olosuhteissa. Vanadium ei saa ehtiä hapettua ilmassa ennen kuin se laitetaan primääripiirin vedenkiertoon. Lisäksi liuoksen pH:n tulee olla välillä 4-5, koska muuten vanadium saostuu.^{[13],[14]}

Fluoriboorihappoa (HBF_4) hyödynnetään DfD (eng. Decontamination for Decommissioning) ja DfDx (eng. Decontamination for Decommissioning -Improved) menetelmissä. Fluoriboorihappo toimii DfD-menetelmässä sekä pelkistimenä että kompleksinmuodostajana. Se irrottaa ensin primääripiirin vedenkierron materiaalin sisäpintaan kiinnittyneet metallit pelkistämällä ne, minkä jälkeen se muodostaa niiden kanssa kompleksin. Puhdistuskäsittelyn jälkeen primääripiirin vesi ohjataan kationinvaihtohartsien läpi, jonka jälkeen liuos neutraloidaan. DfDx-menetelmässä ioninvaihtohartsit on korvattu elektrokemiallisilla kolonneilla.^[13]

4. Koboltin ja sen kompleksien poistaminen vesiliuoksesta

Ydinvoimalaitosten jätevesistä koboltti on poistettu vesiliuoksista kationinvaihtohartsilla. Niitä on todettu kuluvaan liikaa puhdistusprosesseissa, koska hartsit eivät ole selektiivisiä. Tämän takia halvempia ja tehokkaampia menetelmiä on alettu tutkimaan. Fotokatalyysi on yksi tutkituimpia menetelmiä kompleksoituneiden

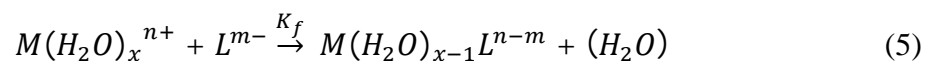
epäpuhtauksien poistamiseen. Selektiivisiä epäorgaanisia ioninvaihtimia on tutkittu, jotta niillä voitaisiin poistaa koboltin lisäksi myös koboltin komplekseja vesiliuoksista.^[22]

4.1. Koboltin kompleksoituminen

Yksinkertaistettu tapa tarkastella koboltin spesiaatiota vedessä on jättää hapetus-pelkistysreaktiot huomioimatta ja keskittyä ainoastaan metalli-ligandikompleksin termodynaamiseen stabiilisuuteen. Termodynaamisessa tasapainossa metalli-ligandikompleksin termodynaaminen stabiilisuusvakio (K_{ML}) voidaan esittää kyseisen kompleksin jakautumiskertoimen (K_{dm}) ja muodostumisvakion (K_f) suhteena:^[23]

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{K_f}{K_{dm}} \quad (4)$$

Koska metalli-ligandikompleksin muodostumisnopeuteen vaikuttaa rajoittavana tekijänä ligandin funktionaalisen ryhmän vaihtuminen yhteen metallikationin ympärille koordinoituneeseen vesimolekyyliin, voidaan kirjoittaa yhtälö:^[23]



jolloin muodostumisvakio voidaan määritellä yhtälöllä:^[23]

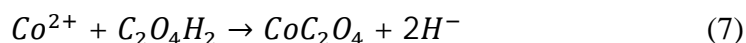
$$K_f = K_{M-H_2O} * K_{os} \quad (6)$$

jossa K_{M-H_2O} on metallikationille tyypillinen vesimolekyylin vaihtamisvakio (eng. rate constant of water exchange) ja K_{os} on termodynaaminen stabiilisuusvakio metalli-ligandiulkokompleksille (eng. outer-sphere metal-ligand complex). K_{os} on suunnilleen samansuuruinen kahdenarvoisille ensimmäisen rivin siirtymämetalleille. Lisäksi K_{os} on riippumaton metalli-ligandikompleksien termodynaamisesta stabiilisuusvakioista.. Kyseisten metallikationien reaktiivisuuden nopeutta voidaan verrata käyttämällä niiden vesimolekyylin vaihtamisvakioiden suuruutta. . Koboltille (Co^{2+}) on määritelty, että $K_{M-H_2O} = 2 * 10^6 s^{-1}$, jolloin koboltti muodostaa komplekseja nopeammin kuin Ni^{2+} ($3 * 10^4 s^{-1}$), mutta huomattavasti hitaammin kuin Cu^{2+} ($1 * 10^9 s^{-1}$).^[23] Koboltin

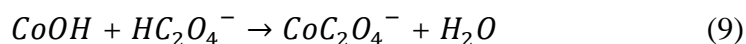
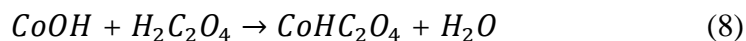
kompleksien muodostumistehokkuus kasvaa järjestyksessä: $\text{CN}^- < \text{NO}_2^- < \text{EDTA} < \text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{oksalaatti} < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$.^[24]

EDTA:lla on neljän karboksyylihapporyhmän lisäksi kaksi typpiatomia, jolloin sillä on kymmenen mahdollista ligandin koordinoitumispaikkaa. Näinollen EDTA pystyy muodostamaan hyvin monenlaisia ligandeja mm. kuusikoordinoituneen oktaedrin tai pentagonaalisen kaksoispyramidin. Koboltin kanssa EDTA:n on todettu muodostavan mm. seuraavia komplekseja: $[\text{NH}_4][\text{Co}^{\text{III}}(\text{EDTA})]$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{Co}(\text{EDTA})]\text{Co}^{\text{II}}\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ tai $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Co}^{\text{II}}\text{EDTAH}(\text{H}_2\text{O}) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}]$.^[25]

Koboltti muodostaa vahvoja komplekseja EDTA:n kanssa. Mikäli liuoksessa on myös oksaalihappoa, syntyy kilpailua. Oksaalihapon ja koboltin välinen reaktio voidaan kirjoittaa kuten alla:^[26]



tai, jos koboltti on jo muodostanut hydroksidin veden kanssa:^[27]



Oksalaatti pystyy muodostamaan monomolekulaarisen kelaatiorenkaan tai laajemman sillan, jolloin se tekee sidoksen kahden metalli-ionin kanssa.^[28]

4.2. Fotokatalyyysi

Fotokatalyyysin termi tuli käyttöön ensimmäisen kerran 1930-luvulla. Silloin sillä tarkoitettiin katalyyttisiä reaktioita valon vaikutuksessa. Fotokatalyyysiä alettiin kunnolla tutkimaan 1970-luvulla. Fotokatalyyysin teoria jaettiin kahteen eri osaan: fotosynteesiin ja fotokatalyyysiin.^{[28],[29]} Nykyisin fotokatalyyysi on yksi tutkituimmista aiheista monilla tieteenaloilla: kemia, fysiikka, insinööritiede ja myös humanistisilla ja ekonomisilla aloilla. Pääasiallinen fotokatalyyysin käyttötarkoitus on nesteiden ja kaasujen puhdistus orgaanisista ja epäorgaanisista yhdisteistä. Fotokatalyyysi kuuluu osaksi kehittyneempiä hapetusteknologioita (AOT, eng. Advanced Oxidation Technologies), joihin kuuluvat myös mm. ei-terminen plasma^[30], katalyyttisen otsonin käyttö^[31] ja elektronisuihkuteknologia^[32].

Fotokatalyyttisen puhdistuksen hyvinä puolina pidetään sitä, että se vähentää reaktiossa tarvittavien kemikaalien määrää. [33],[34]

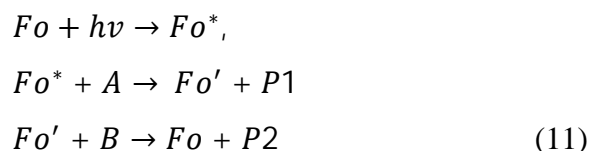
Fotokatalyyysillä tarkoitetaan spontaania kemiallista reaktiota, joka tapahtuu kun valo absorboituu fotokatalyyttiseen materiaaliin. Reaktio voi tapahtua joko materiaalin pinnalla tai sen välittömässä läheisyydessä. Fotokatalyyysi voidaan jakaa homogeeniseen ja heterogeeniseen fotokatalyyysiin, joista jälkimmäistä on tutkittu enemmän. Heterogeenisessä fotokatalyyysissä kiinteällä fotokatalyytillä poistetaan epäpuhtauksia kaasuista ja nesteistä. TiO_2 ja ZnO ovat yleisimmin tutkittuja fotokatalyyttejä. [29],[33]

4.2.1. Fotokatalyyysin teoria

On hyvin tärkeää pitää erossa toisistaan termit fotosynteesi ja fotokatalyyysi. Termodynaamisesti epäsuotuisat reaktiot ($\Delta G > 0$), joissa UV-säteilyn energia muuttuu kemialliseksi energiaksi, ovat fotosynteesireaktioita. Fotokatalyyssitermiä voidaan käyttää reaktioista, joissa vapaa energia vähenee ($\Delta G < 0$). Reaktion kulkua nopeutetaan fotokatalyytin avulla, jolloin reaktion kulku poikkeaa tavallisesta termisestä reaktioketjusta. Poikkeava reaktionkulku muuttaa reaktiotuotteiden muodostumisen selektiivisyyttä eli tapaa jolla ne reagoivat muiden aineiden kanssa. Fotokatalyytti on uudelleen käytettävissä, se ei muutu tai kulu reaktion aikana. [28] Tyypillinen fotokatalyyssireaktio on: [29]

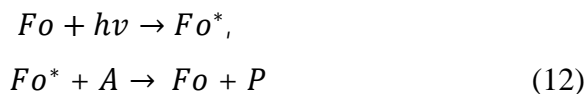


jossa A ja B ovat lähtöaineet, $P1$ ja $P2$ tuotteet, $h\nu$ valokvantti ja Fo fotokatalyytti. Edellä oleva reaktio (10) sisältää seuraavat välivaiheet: [29]

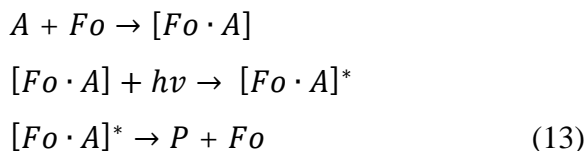


jossa Fo^* on yleensä elektronisesti virittynyt fotokatalyytti ja Fo' on fotokatalyytti sen reagoitua lähtöaineen A kanssa virittyneessä tilassa. Valokvantti on eräänlainen reagenssi, sillä fotokatalyyttinen reaktio ei tapahdu ilman, että se absorboituu fotokatalyyttiin.

Fotokatalyyysille on olemassa myös yksinkertaisempi vaihtoehto, jolle on mahdollista kaksi erilaista polkua:^[29]



tai



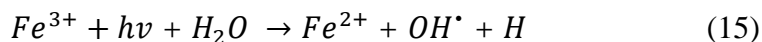
Jälkimmäisessä vaihtoehdossa valokvantti ei viritä fotokatalyyttiä vaan fotoherkän kompleksin, jonka fotokatalyytti on muodostanut lähtöaineen kanssa. Yksinkertainen reaktio on todennäköisempi homogeenisille fotokatalyyttisille reaktioille. Se voi tapahtua joillekin heterogeenisille reaktioille, jos liuoksessa on siirtymämetalleja.^[29]

4.2.2. Homogeeninen fotokatalyyysi

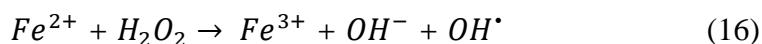
Homogeenisessä fotokatalyyysissä katalyytti ja hajotettavat epäpuhtaudet ovat samassa muodossa yleisimmin liuenneina nesteissä. Toiminta perustuu hydroksyyli-radikaalien muodostumiseen, joka voi tapahtua suoraan vetyperoksidin fotokatalyyttisellä hajoamisella:^[33]



tai foto-fenton reaktion avulla:^[33]



jossa reagenssina toimii ferro- (Fe^{2+}) ja/tai ferri-ionit (Fe^{3+}) sekä vetyperoksidi. Tällöin on myös mahdollista, että ferro-ioni reagoi vetyperoksidin kanssa muodostaen hydroksyyli-radikaaleja ilman fotokatalyyysiä:^[33]



Fenton-reaktiossa syntyneet hydroksyyli-radikaalit reagoivat liuoksissa olevien liuenneiden orgaanisten molekyylien kanssa: ^[34]



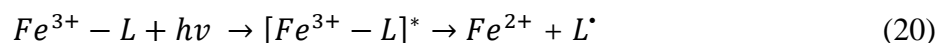
jossa R on orgaaninen yhdiste ja R^{\bullet} radikaalinen orgaaninen yhdiste. Syntyneet orgaaniset radikaalit saattavat reagoida edelleen liuoksessa: ^[34]



(18)

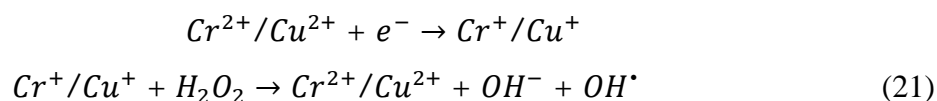


Kelaattien, kuten EDTA:n, kanssa Fe^{3+} muodostaa vahvan ligandin ja tällöin virittyneet ferri-ionien ja ligandien muodostama kompleksi hajoaa: ^[34]



Metalli-ligandikompleksit toimivat erittäin hyvin fotokatalyytteinä UV-valon aallonpituuksilla. Kompleksien yksinkertaisten absorptiotaajuuksalueiden ansiosta fenton-reaktio voi näin ollen tapahtua myös näkyvän valon aallonpituuksilla. ^[34]

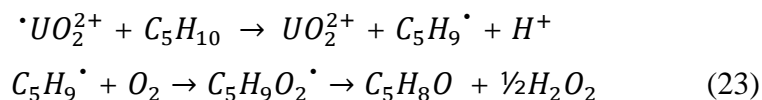
Fentonin kaltaisissa reaktioissa voidaan raudan sijasta käyttää muita metalli-ioneja kuten kromia tai kuparia: ^[35]



Toisenlainen esimerkki homogeenisesta fotokatalyyysistä on UO_2^{2+} -ionin katalysoima reaktio. UO_2^{2+} -ioni absorboi näkyvää valoa, jolloin syntyy pitkäikäinen ja erittäin vahvasti hapettava $^{\bullet}UO_2^{2+}$ -radikaali. Reaktiomekanismi: ^[35]



Syntynyt radikaali pystyy mm. katalysoimaan hapellisissa olosuhteissa hapettumisen syklopentaanista (C₅H₁₀) syklopentanoniksi (C₅H₈O):^[35]

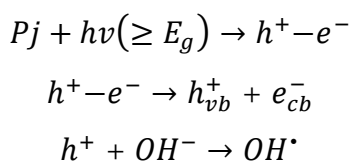


4.2.3. Heterogeeninen puolijohdefotokatalyysi

Heterogeenisessä fotokatalyysissä katalyytti ja hajoitettavat orgaaniset tai epäorgaaniset epäpuhtaudet ovat eri muodoissa. Yleisesti katalyytti on kiinteässä muodossa ja epäpuhtaudet joko kaasuina tai nesteinä. Tutkituimmat heterogeeniset fotokatalyytit ovat puolijohteita. Ne on todettu kemiallisesti ja biologisesti inerteiksi ja hinnaltaan edullisiksi. Puolijohteet ovat fotoaktiivisia ja niillä on kyky hyödyntää näkyvää ja/tai UV-valoa. Puolijohteita ei pidetä selektiivisinä, koska ne hajottavat kaikki mahdolliset epäpuhtaudet. TiO₂:lla, piioksidilla ja joillakin puolijohteilla on saatu aikaan myös selektiivisiä reaktioita. Puolijohdefotokatalyyteistä SiO₂:n lisäksi TiO₂, ZnO, WO₃, CdS ja NiO ovat tutkituimpia. Katalyytteihin saatetaan doupata metalleja, jotta säteilyn absorbanssia saataisiin siirrettyä korkeammille aallonpituuksille. Douppauksessa osa fotokatalyytin, A_mX_d, alkeiskopin atomeista, vaihdetaan toisen alkuaineen atomeiksi, jolloin uusi fotokatalyytti on A_{m-n}B_nX_d muodossa. Esim. piidioksidia tai zeoliiteja lisätään fotokatalyytteihin, jolloin katalyyttien pinta-ala kasvaa. Suuremmalla pinta-alalla saavutetaan suurempi reaktionopeus. ^{[33],[34],[36]}

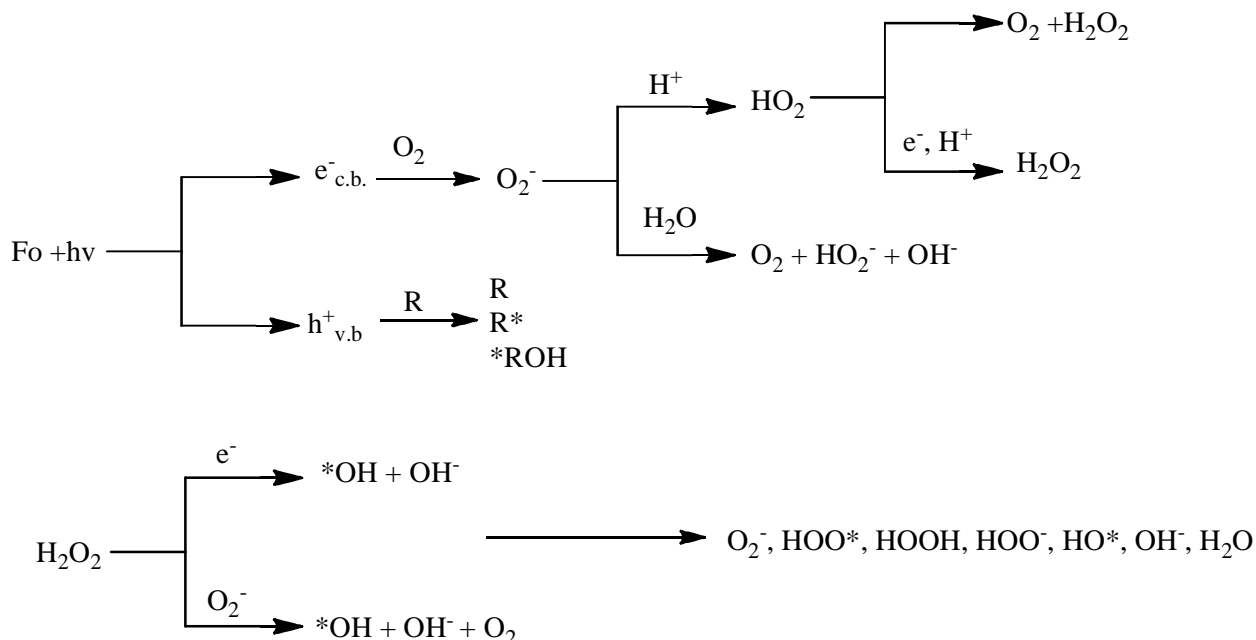
Jokaisella puolijohdemateriaalilla on spesifinen valenssi- ja johtavuusvyön välinen energiaero, jota kutsutaan elektroniaukoksi. Jotta materiaali virittyy, täytyy fotokvantin energian ylittää kyseinen vyöenergia. Näinollen vyöenergian suuruus määrittää millä aallonpituudella puolijohde virittyy. Kaikki puolijohteet eivät välttämättä ole fotokatalyyttejä. Vain jotkut puolijohdemateriaalit pystyvät ylläpitämään syntyneitä elektroni-aukkopareja, jolloin ne voivat reagoida fotokemiallisesti.^[34]

Puolijohteissa tapahtuva fotokatalyyttinen reaktio voidaan ilmaista lyhyesti neljässä eri vaiheessa:^[35]





Puolijohteeseen (Pj) vaikuttaa valokvantti ($h\nu$), jonka energia ylittää elektronivyöenergian (E_g), ja silloin syntyy reikä (h^+) valenssivyölle ja elektroni (e^-) johtavyövyölle. Elektroniaukkoparin molemmat osapuolet voivat toimia varauksen kuljettajina. Fotokatalyyttisen reaktion yhtenä tärkeimpänä vaiheena pidetään happiradikaalien ja hydroksyyli-radikaalien muodostumista. Syntyneillä radikaaleilla on tärkeä rooli hajotettavien yhdisteiden hapetusreaktioissa. Reaktiivisuutensa vuoksi radikaalit pystyvät hajottamaan epäpuhtauksia vain, jos ne ovat puolijohteen pinnalle adsorboituneina tai niiden välittömässä läheisyydessä.^{[35],[37]} Kuvassa 3 on esitetty happiradikaalien muodostumisreaktiot.^[37]



Kuva 3: Fotokatalyyttisen reaktion seurauksena synteneiden happi- ja hydroksidiradikaalien muodostumisreaktiot

Fotokatalyyttisen reaktion nopeuteen vaikuttavat monet tekijät mm. lähtötuotteiden ja katalyytin laatu ja pitoisuus, reaktiolämpötila, pH ja häiritsevät metalli-ionit ja epäorgaaniset anionit. Erityisesti pH:lla on merkittävä vaikutus, sillä se vaikuttaa moneen asiaan, mm. puolijohdeoksidien pintavaraukseen, syntyvien kiteiden kokoon, sähkönjohtavuuteen ja valenssivyöhön. Tutkimuksissa pH:n ei ole todettu vaikuttavan itse reaktionopeuteen toisin kuin lämpötilan. Korkeassa lämpötilassa lähtöaineiden ja puolijohteen välillä tapahtuvien törmäysten määrä kasvaa, mikä kasvattaa reaktionopeutta^[35]

Häiritsevät metalli-ionit ja epäorgaaniset anionit vaikuttavat fotokemialliseen reaktioon. Joillakin ioneilla, kuten nitraattianioneilla, ei ole todettu merkittävää vaikutusta reaktiokinetiikkaan. Esimerkiksi sulfaatti-, fosfaatti- ja kloridi-ionit, täyttävät puolijohteen fotoaktiiviset kohdat kilpailevilla adsorptioilla, jos niitä on liuoksessa enemmän kuin 0,01 M. Tällöin ne heikentävät fotokatalyytin tehokkuutta. Siirtymämetallien lisäämistä fotokatalyyttisiin reaktioihin perustellaan sillä, että ne nopeuttavat fotokatalyyttistä reaktiota, lähinnä hapettumista.^{[34],[37],[38]}

Tutkimuksissa on huomattu, että puolijohteiden raekoolla on merkitystä reaktion tehokkuuteen. Partikkeleiden pienetessä puolijohteen kokonaispinta-ala kasvaa. Silloin tapahtuva fotokatalyyysi on tehokkaampaa. Ultrapienien puolijohdepartikkeleiden (1-10 nm) poistaminen liuoksesta on hankalaa. Niiden poistamiseen on kehitetty mm. immobilisointitapoja, jotka yleensä vähentävät fotokatalyytin tehokkuutta. On paljon yksinkertaisempaa käyttää suuremman koon partikkeleita, vaikka niillä on teoreettisesti pienempi tehokkuus.^{[34],[39]}

Fotokatalyyysiä ei tapahdu ilman törmääviä fotoneja, mutta niiden intensiteetillä ole merkitystä fotokatalyytin virittymiseen. Liiallisen valon on todettu lisäävän elektroni-aukkoparien rekombinaatiota. Vaikka saatavilla olisi vain muutama valokvantti tarvittavalla energialla, fotokatalyyysi tapahtuu. Matalan intensiteetin valolla saavutettiin tutkimuksessa parhain, 28 %:n kvanttisaanto eli tuotetuista fotoneista reilu neljännes pystyi virittämään fotokatalyytin. Tehdyssä tutkimuksessa tulos pysyi vakiona kun intensiteetti pysyi alle 10^{-4} s^{-1} . Näinollen fotokatalyyysin hyödyntäminen ilman- ja vedenpuhdistuksessa on mahdollista tavallisessa sisävalossa.^[40]

Fotokatalyyttisen reaktion nopeuteen vaikuttaa merkittävimmin hapen adsorboituminen fotokatalyytin pinnalle, jolloin happi-atomiin siirtyy elektroni. Happi toimii reaktiossa elektroniloukkuna eli se vähentää rekombinaatiota. Tutkimuksissa on todettu, että hapen konsentraatio liuoksessa vaikuttaa merkittävästi fotokatalyytin aktiivisuuteen. Joissakin tapauksessa fotokatalyyysi ei toimi halutulla tavalla ilman happivirtausta.^[41]

Upadhy S

Kvanttisaannon on huomattu vaikuttavan fotokatalyyysiin. *Upadhy et al.*^[42] vuorotteli tutkimuksessaan valopulssia ja pimeää vaihetta. Parhaimmat tulokset saavutettiin, kun valopulssin kesto oli alle 0,15 sekuntia ja pimeä vaihe 1,45-6 sekuntia. Mikäli valo on

jatkuvaa, fotokatalyyttiselle aktiivisuudelle tärkeä happi ei ehdi absorboitumaan katalyytin pinnalle samalla nopeudella kuin reaktio sitä kuluttaa. Vuorottelevaa tekniikkaa käytettäessä happi ehtii absorboitumaan fotokatalyytin pinnalle pimeässä vaiheessa ja fotokatalyyttinen reaktio tapahtuu valojakson aikana. ^[42]

4.2.4. Fotokatalyytit

Fotokatalyytiltä vaaditaan seuraavia perusominaisuuksia: sen on oltava stabiili sekä kemiallisesti ja biologisesti inertti. Lisäksi sen käytön ja valmistuksen on oltava helppoa ja halpaa, eikä katalyytin tulisi olla ympäristölle tai ihmiselle vaarallista. Sen pitäisi pystyä hyödyntämään valoa mahdollisimman laajalla aallonpituusalueella. TiO_2 :a on tutkituin fotokatalyytti. Se ei kuitenkaan ole täysin ideaalinen kaikissa olosuhteissa. Siksi myös muita fotokatalyyttejä tutkitaan.^{[33],[36],[38],[43]} Yksi esimerkki näistä on Bi_2WO_6 ja sen ominaisuuksia verrataan tutkimuksissa TiO_2 :in.

TiO_2

Titaanidioksidi, TiO_2 , ja siihen perustuvat materiaalit on todettu taloudelliseksi, paljon käytetyiksi fotokatalyyteiksi. Ne eivät ole myrkyllisiä tai kalliita vaan ovat kemiallisesti stabiileja, helposti saatavilla ja uudelleen käytettävissä. Lisäksi ne ovat huomattavan elektronisesti ja optisesti karakteristisia fotokatalyyttejä. Titaanidioksidin fotokatalyyttisiä ominaisuuksia alettiin tutkia 1929, kun sen epäiltiin haalistavan maaleja. Haalistumisen ja maalien irtoamisen todettiin johtuvan siitä, että TiO_2 hajotti maalin orgaanisia sidosaineita fotokatalyyttisesti.^[36]

Titaanioksidilla on kolme eri kidemuotoa, anatasi, rutiili ja brookiitti. Brookiitin fotokatalyyttisiä ominaisuuksia ei ole tutkittu, koska sen valmistusmenetelmät ovat haastavia. Virittävään aallonpituuteen vaikuttaa energiaväiden väli, joka on 3,23 eV anatasilille ja 3,02 eV rutiilille. Näistä kahdesta kiderakenteesta anatasi on todettu fotokatalyyttisesti aktiivisemmaksi. Se toimii vain ultraviolettivalossa, kun valon aallonpituus on 384 nm tai alle. Rutiili taas toimii alle 411 nm aallonpituuksilla eli vain alhaisimmilla näkyvän valon aallonpituuksilla.^{[33],[38],[44]}

Titaanidioksidissa yritetään yleensä muokata vain fotoaktiivisuutta ja toimivuutta näkyvän valon aallonpituuksilla. Energia-aukot pyritään saada kaventumaan tai vaihtoehtoisesti

yritetään luoda uusia energiatiloja TiO_2 :in. Anataasin toimivuutta näkyvän valon aallonpituuksilla on pyritty parantamaan douppaamalla siihen esim. siirtymämetalleja. Syntetisoiduilla siirtymämetalli-titaanioksidi fotokatalyyteillä on usein todettu ongelmana, etteivät ne ole termisesti stabiileja, ja että niiden rekombinaatioiden määrät ovat kasvaneet. Titaanioksidiin on doupattu tyypeä korvaamaan kidehilassa osa happiatomeista ($\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$). Tutkimuksen mukaan onnistuttiin saamaan hyviä fotokatalyyttisiä tuloksia 460 nm:n aallonpituuden läheisyydessä.^[41]

Titaanidioksidia on saatavilla kaupallisesti. P-25 on todettu kaikista toimivimmaksi. Se on saksalaisen yhtiön, Degusan, valmistama.^{[45],[46]} P-25 valmistetaan korkeassa lämpötilassa $>1200\text{ }^\circ\text{C}$ liekkihiydrolyysissä (eng. flame hydrolysis) TiCl_4 :sta vedyn ja hapen läsnäollessa. P-25:n koostumuksesta on ollut hieman epäselvyyksiä, mutta se sisältää yli 70 % anastaasia. Loput 30 % ovat suurimmaksi osaksi rutiilia. Pieni osa on myös amorfisia faaseja.^[45] Usein tutkimuksissa verrataan kaupallista TiO_2 :sta kunkin tutkimusryhmän itse kehittämiin materiaaleihin. Vertailu saattaa kuitenkin olla haasteellista, koska hyvin monet tekijät vaikuttavat TiO_2 :n toimintaan fotokatalyyttinä, mm. morfologia, ominaispinta-ala, pintajännitys ja kiderakenne.^[47]

TiO_2 :sta ei ole koskaan tutkittu samanaikaisesti sorptiotehokkuutta ja orgaanisten epäpuhtauksien hajottamista. Yksittäisiä tutkimuksia TiO_2 :n sorptiotehokkuudesta koboltille on tehty. On myös tutkimuksia, joissa TiO_2 :n hajottamistehokkuutta EDTA:lle ja oksaalihapolle on tutkittu. Monissa tutkimuksissa, joissa on haluttu erottaa koboltti vesiliuoksesta, on käytetty TiO_2 :a fotokatalyyttinä UV-valon aallonpituuksilla, jolloin koboltti-EDTAKompleksi purkautuu EDTA:n hajotessa. Koboltti on tällöin jäänyt liuokseen kationeina Co^{2+} ja Co^{3+} tai hydroksikomplekseina, jotka on erotettu liuoksesta saostamalla.^{[43],[47]}

Granados et al.^[48] vertaili tutkimuksessaan TiO_2 :n ja muiden epäorgaanisten materiaalien sorptiotehokkuuksia koboltille. Tutkimuksessa tutkitut materiaalit olivat TiO_2 , MnO_2 , MgO ja SnO . Tehokkaimmiksi materiaaleiksi osoittautuivat TiO_2 ja MnO_2 laajalla pH-alueella. Parhaiten TiO_2 toimi pH 10:ssä, jolloin sen avulla saatiin eroteltua liuoksesta $69,1 \pm 1,8\%$ koboltista. Vastaava sorptiotehokkuus TiO_2 :lle oli $59,1 \pm 3,8\%$ neutraaleissa olosuhteissa (pH 6-7).

TiO₂:n sorptiotehokkuutta koboltille on yritetty parantaa useilla erilaisilla menetelmillä. Zhan *et al.*^[49] valmisti tutkimuksessaan TiO₂/kananmunankuori -komposiitti fotokatalyytin. Tutkimuksessa TiO₂:tin (20 m%) lisättiin käsiteltyä kananmunakuorijauhetta (80 m%). Komposiitin sorptiotehokkuus oli vain 2 % happamissa olosuhteissa, mutta yli 93 % pH 9:ssä. Komposiittia pidettiin erittäin ekologisena vaihtoehtona koboltin erotusmenetelmäksi jätevesiliuoksista.

Zaki *et al.*^[50] muodosti tutkimuksessaan humiinihappo/TiO₂ -komposiittifotokatalyytin, joka poisti 100 % liuoksessa olevista metalli-ioneista (Co²⁺, Cu²⁺ ja Sr²⁺) UV-valossa. Komposiitin humiinihappo-osa sisälsi paljon OH-, COOH ja C=O -ryhmiä, joilla on erittäin korkea vuorovaikutus kahdenarvoisten metalli-ionien kanssa.

TiO₂:n kyky hajottaa orgaanisia epäpuhtauksia kuten EDTA:a ja oksalaattia on tutkittu paljon sekä kaupallisille että tutkimuksissa itse syntetisoiduille materiaaleille. Seshadri *et al.*^[11] selvitti, että 1 mg:lla kaupallista TiO₂:a (P-25) pystyttiin hajottamaan UV-valossa kaikki EDTA 1000 ml:n liuoksesta, jossa EDTA-pitoisuus oli 1000 ppm. EDTA:n hajoamistuotteet eivät vaikuttaneet jäteliuosten loppukäsittelyyn, tässä tapauksessa saostamiseen. Kokeen aikana pH muuttui 4,3:sta 8,0:an. Kokeessa todettiin, että EDTA:n hajotukselle välttämätöntä olivat hyvin hapelliset olosuhteet. Vastaavanlaisessa tutkimuksessa Orge *et al.*^[46] onnistui TiO₂:n avulla hajottamaan kaiken liuoksessa olleen oksalaatin (1 mM) 45 minuutin UV-säteilytyksen aikana (pH 2,8–3,1), kun liuokseen oli lisätty otsonia. Oksaalihapon hajotusta on tutkittu myös TiO₂:n johdannaisille. Syntetisoidun La-I-TiO₂:in toimi myös näkyvän valon aallonpituuksilla, joilla se hajotti oksalaatin nopeasti vedeksi ja hiilidioksidiksi.^[51]

Bi₂WO₆

Bi₂WO₆ on multikomponenttioksididi. Sillä on todettu olevan monia kiinnostavia fysikaalisia ominaisuuksia kuten ferro-, piezo- ja pyrosähköisyys. Lisäksi ei-lineaarinen eristeherkkyys, katalyyttiset ja luminesenssiset ominaisuudet ja happiradikaalien muodostaminen ovat lisänneet kiinnostusta BiWO₆:a kohtaan.^[52] BiWO₆ on todettu uuden sukupolven vedenhajottajaksi, jolla vain pintakerros osallistuu vesimolekyylien hajottamiseen hapeksi ja vedyksi. BiWO₆:a on tutkittu sen fotokatalyyttisten ominaisuuksien takia. BiWO₆:n energiavyön väli on kapea 2,6 eV, joten se toimii fotokatalyyttinä sekä UV- että näkyvän

valon ($\lambda > 400 \text{ nm}$) aallonpituuksilla, toisin kuin TiO_2 , joka toimii vain ultraviolettia aallonpituuksilla.^{[53],[54]}

BiWO_3 :a on tutkittu sekä mikro- että nanokokoisena materiaalina. Kummallakin materiaalilla on hyvät fotokatalyyttiset ominaisuudet. Nanokokoisen materiaalin etu on suurempi pinta-ala, laajempi rakenteiden kirjo sekä alhaisempi rekombinaatio.^{[54],[55]} Yleisin BiWO_3 :n ongelma on sen suhteellisen suuri rekombinaatio. Sitä on pyritty korjaamaan kahdella tavalla. BiWO_3 :n rakennetta on muutettu tai siihen on doupattu muita alkuaineita, puolijohteita tai metallinanopartikkeleja.^{[53],[56]}

Toistaiseksi BiWO_3 :a ei ole saatavilla kaupallisesti. Tutkimuksissa se on syntetisoitu aina itse. Yleisin syntetisointimenetelmä on ollut hydroterminen synteesi.^{[55],[57]} On myös käytetty pinnallista kerrossaostusmetodia^[56] ja alhaislämpöistä palamisreaktiota^[52] glysiinin ollessa polttoaineena. Hydrotermisissä synteeseissä BiWO_3 :n rakenteeseen vaikuttavat pH:n lisäksi polttouunin lämpötila eli paine ja pintajännitystä vähentävät kemikaalit. Stabiileina fotokatalyytteinä toimivia BiWO_3 :n kiderakenteita on: neliö, kukkamainen, hiutalepallo, ontto, lankakerämainen ja pesämäinen.^{[54],[58]} Eräissä tutkimuksissa tutkittiin BiWO_3 :n kahta eri kiderakennetta: kukkamainen ja heksagonaalinen. Niiden fotokatalyyttisiksi tehokkuuksiksi saatiin 84 % ja 16 % näkyvän valon aallonpituuksilla.^[54]

Synteesin lämpötilalla on todettu olevan merkitystä BiWO_3 :n fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin. Lämpötilan vaikutusta on tutkittu mm. 100–700 °C:n välillä. 150 °C:sta ylöspäin valmistetulla BiWO_3 :lla todettiin olevan erinomaiset fotokatalyyttiset ominaisuudet. Parhaimman fotokatalyyttisen tehokkuuden BiWO_3 saavutti 500 °C:n lämpötilassa valmistettuna.^[59] Hydrotermiset synteetit tapahtuvat usein happamissa ($\text{pH} < 2$) olosuhteissa. Näissä olosuhteissa on todettu saavutettavan stabiilimpia rakenteita. Joissakin tutkimuksissa syntetisoiduissa BiWO_3 :issa fotokatalyyttisiä ominaisuuksia on onnistuttu parantamaan lisäämällä synteisiin surfaktantteja eli kemikaaleja, jotka vähentävät pintajännitystä. Surfactantteja käyttämällä on pystytty parantamaan BiWO_3 :n fotokatalyyttisiä ominaisuuksia. Useimmissa tutkimuksissa surfaktanttien sijasta on käytetty douppausta.^{[52],[54]}

He et al.^[57] valmisti tutkimuksessaan kiderakenteltaan lankakerämäistä BiWO_3 :a hydrotermisellä synteesillä. Synteesi aloitettiin liuottamalla 1,25 mmol $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:a 40

ml:an ionivaihdettua vettä. Samanaikaisesti eri asitiassa liuotettiin 2,5 mmol $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:a 40ml:an etyleeniglykolia. Nämä kaksi liuosta yhdistettiin ja sekoitettiin 2 h ajan, kunnes seos oli homogeeninen. Seos suljettiin 100 ml:n tefloniastiaan, joka laitettiin 24 h ajaksi 180 °C:en uuniin. Uunista oton jälkeen seoksen annettiin jäähtyä huoneen lämpöiseksi. Jäähtynyt seos sentrifugoitiin ja erottunut synteesituote pestiin useita kertoja etanolilla ja ionivaihdetulla vedellä sekä kuivattiin 4 h ajan 50 °C:ssa uunissa, jossa oli tehokas ilmanvaihto. Tämän jälkeen synteesituote oli valmis karakterisoitavaksi.

Erilaisia BiWO_3 :n johdannaisia on tutkittu, joissa BiWO_3 :n rakenteeseen on doupattu muita alkuaineita ja yhdisteitä. Fotokatalyyttisiä ominaisuuksia parantavia tuloksia on saatu mm. epämetalleilla, lantanideilla, jalometalleilla ja siirtymämetalleilla. Tutkimuksessa on ollut myös BiWO_3 - ZnWO_4 -komposiitti. Kumpikin komposiitin wolframioksidi on kiderakenteeltaan samanlainen. Sekä BiWO_3 :lla että ZnWO_4 :lla on fotokatalyyttisiä ominaisuuksia. Kun BiWO_3 : ZnWO_4 suhde oli 10:1, tutkimuksessa saavutettiin paras fotokatalyyttinen aktiivisuus. [60],[61]

BiWO_3 :n douppaamiseen käytetään usein hydrotermistä synteesiä, mutta $\text{AgBr-Ag-Bi}_2\text{WO}_6$ tapauksessa synteesi toteutettiin kerrostumis-saostumismenetelmällä. *Zhang et al.* [58] tekemässä tutkimuksessa verrattiin $\text{Ag-Bi}_2\text{WO}_6$, $\text{AgBr-Ag-Bi}_2\text{WO}_6$ ja Ag-AgBr-Ag-TiO_2 fotokatalyyttien ominaisuuksia fensyklidiinin (PCP) hajottamisessa. Kumpikin BiWO_3 :n johdannainen oli aiemmissa tutkimuksissa todettu fotoaktiivisuudeltaan paremmaksi kuin pelkkä BiWO_3 . Tutkimuksessa todettiin, että $\text{AgBr-Ag-Bi}_2\text{WO}_6$ -katalyytti hajotti tutkitun orgaanisen yhdisteen parhaiten. Tämän uskottiin johtuvan kaksivaiheisesta virittymisestä, kun kumpikin osa, sekä Ag-Br että Bi_2WO_6 , virittyvät toisistaan riippumatta.

Epäjalometalleista mm. rikkiä ja booria on doupattu BiWO_3 :n kanssa. $\text{B/Bi}_2\text{WO}_6$ katalyytin fotoaktiivisuus oli huomattavasti parempi kuin pelkän BiWO_3 :n, koska boori vaikuttaa mikroskooppiseen rakenteeseen lisäämällä katalyytin adsorptiopinta-alaa. Lisäksi rakenteessa olevat booriatomit toimivat elektroniansoina, jolloin katalyytin elektroni-aukoparien elinikä kasvaa. [53] Rikkiä sisältävässä BiWO_3 :ssa (SBiWO_3), rikkiä ei ollut lisätty rakenteelliseksi osaksi katalyyttiin, kuten booria, vaan se toimi pinnoitteena. Rikkipinnoitus paransi BiWO_3 :n toimivuutta useilla aallonpituuksilla, tehosti fotokatalyyttistä aktiivisuutta vaikuttamatta BiWO_3 :n stabiilisuuteen sekä nopeutti tutkitun orgaanisen epäpuhtauden (malakiittivihreä $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{N}_2$) hajottamista. [53]

Siirtymämetalleja syntetisoidaan BiWO:n rakenteeseen, jotta katalyytin pinta-ala kasvaisi, jolloin adsorptiotehokkuus kasvaa. Yksi tutkituista katalyyteistä on mm. Mo-W/Bi₂WO₆, jonka Song *et al.* ^[52] totesi tutkimuksessaan erittäin fotoaktiiviseksi ja tehokkaaksi orgaanisen epäpuhtauden (rhodium B) hajottajaksi. Paras fotokatalyyttinen aktiivisuus saavutettiin, kun Mo-W suhde katalyytissä oli 100:5. Tällöin 60 minuutin säteilytyksen aikana saatiin 97 % orgaanisesta epäpuhtaudesta hajotettua.

Lantanidien tutkimuksessa on selvinnyt, että ne sopivat hyvin tehostamaan fotokatalyyttistä aktiivisuutta. Siirtymämetalleihin verrattuna lantanideilla on suurempi atomisäde, joka vaikuttaa hapen 2p-orbitaaleihin ja edistää energia-aukkojen muokattavuutta. Lantanidien on kuitenkin katsottu vaikuttavan jonkin verran BiWO:n rakenteeseen, mikä taas saattaa muuttaa fotokatalyyttisiä ominaisuuksia.^{[58],[62]} Xu *et al.* ^[62] syntetisoivat tutkimuksessaan Bi₂WO₆ ja Eu_xBi_{2-x}WO₆ fotokatalyytit. Hydrotermisessä synteesissä ei käytetty substraatteja tai muitakaan BiWO:n rakenteeseen vaikuttavia kemikaaleja. Syntetisoitu BiWO muodostui epämääräisistä erimuotoisista partikkeleista, kun taas Eu_xBi_{2-x}WO₆ oli hiutalepallomaista. Eu_xBi_{2-x}WO₆ todettiin tutkimuksessa fotoaktiivisuudeltaan tehokkaammaksi kuin muut harvinaisilla maametalleilla doupatut BiWO:t.

4.3. Ioninvaihto

Ioninvaihto on paljon käytetty menetelmä kemiallisessa erottelussa ja puhdistuksessa. Sitä käytetään monilla teollisuudenaloilla esim. veden puhdistamiseen tai pehmentämiseen, hydrometallurgian-, farmasian- ja ruokateollisuuden prosesseissa. Ydinteknologian aikakaudella ioninvaihto on otettu käyttöön radioaktiivisten aineiden erotuksessa ja puhdistuksessa sekä ydinjätteen puhdistuksessa. Ioninvaihtoa on pidetty yhtenä tehokkaimpana menetelmänä, kun tarkoituksena on erottaa hyvin pieninä pitoisuuksina esiintyviä epäpuhtauksia. Joissakin tapauksissa ioninvaihtoa voidaan myös soveltaa suurina pitoisuuksina liuoksessa esiintyviin nuklideihin. ^{[63],[64],[65]}

Suurin osa markkinoilla olevista ioninvaihtimista on orgaanisia hartseja. Eniten käytetyt epäorgaaniset ioninvaihtimet ovat zeoliitteja ja syntetisoituja alumiinisilikaatteja. Epäorgaanisista ioninvaihtimista ollaan kiinnostuneita ydinteknologia-teollisuudessa

erityisesti niiden selektiivisyyden takia. Lisäksi korkea radioaktiivisuus ja korkea lämpötila rajoittavat orgaanisten ioninvaihtimien käyttöä. ^{[63],[64],[65]}

4.3.1. Ioninvaihdon teoria

Ioninvaihdon tasapainoyhtälö A^{Z_a} - ja B^{Z_b} -ionien välillä voidaan kirjoittaa seuraavasti: ^[66]

$$z_b A^{Z_a} + z_a B^{Z_b} \leftrightarrow z_a B^{Z_b} + z_b A^{Z_a} \quad (25)$$

jossa tummennetut kirjaimet viittaavat ioninvaihtimessa kiinni oleviin ioneihin ja z_a/z_b ionien varauksiin.

Ioninvaihdon toteutumista kuvataan yleensä jakautumis- ja selektiivisyyskertoimien avulla. Selektiivisyyskerroin $k_{a/b}$ voidaan laskea alla olevalla yhtälöllä: ^[66]

$$k_{a/b} = \frac{D_a^{Z_b} D_b^{Z_a}}{D_b^{Z_a} D_a^{Z_b}} \quad (26)$$

jossa tummennetut D-kirjaimet viittaavat ioninvaihtimessa ja D-kirjaimet liuoksessa olevien ionien konsentraatioon.

Jakautumiskerroin (K_d) voidaan laskea ionin A ioninvaihtimen ja liuoksen konsentraatio-suhteella: ^[66]

$$K_d = \frac{D_a}{d_a} \quad (27)$$

Jakautumiskerroin on vakio vain erityisissä olosuhteissa ja riippuu ionin koostumuksesta ioninvaihtimessa ja liuoksessa.

Binääriselle ioninvaihdolle yhdistämällä yhtälöt 2 ja 3 saadaan: ^[66]

$$K_d = k_{a/b}^{\frac{1}{Z_b}} \left(\frac{D_a}{d_a} \right)^{\frac{Z_a}{Z_b}} \quad (28)$$

Jos A:n konsentraatio liuoksessa ja ioninvaihtimessa on paljon pienempi kuin B:n ($D_a \ll D_b$ & $D_a \ll D_b$), jolloin $k_{a/b}$ ja D_b ovat käytännössä vakioita ($D_b \approx Q$ ioninvaihto kapasiteetti):
[66]

$$\log K_d = \frac{1}{z_b} \log \left(k_{a/b} Q^{z_a} \right) - \frac{z_a}{z_b} \log D_B \quad (29)$$

Näissä olosuhteissa K_d riippuu ainoastaan B:n konsentraatiosta ja K_d :n kulmakerroin logaritmisessa asteikossa riippuu ioninen varauksien suhteesta $-z_a/z_b$. K_d saadaan laskettua kaavasta:

$$K_d = \frac{STD - R_n}{R_n} * \frac{V}{m} \quad (30)$$

jossa V on liuoksen tilavuus, m vaihtimen massa, STD taustavähennetyn standardin laskentataajuus ja R_n näytteen taustavähennetty laskentataajuus.

Virheen etenemislain mukaisesti saadaan laskettua jakaantumiskertoimen epävarmuus (ΔK_D):

$$\Delta K_D = \sqrt{\left(\frac{\partial K_D}{\partial R_n} \Delta R_n \right)^2 + \left(\frac{\partial K_D}{\partial STD} \Delta STD \right)^2 + \left(\frac{\partial K_D}{\partial V} \Delta V \right)^2 + \left(\frac{\partial K_D}{\partial m} \Delta m \right)^2} \quad (31)$$

4.3.2. Tutkitut ioninvaihtimet

Ydinvoimalaitosten jätevedet sisältävät suurina pitoisuuksina stabiileja metalli-ioneja: $\text{Fe}^{2+/3+}$, Na^+ , Ca^{2+} ja K^+ , ja vain vähän radioaktiivisia nuklideja. Ioninvaihdossa stabiilit kationit kilpailevat radioaktiivisten kationien kanssa, jolloin on täytynyt kehittää selektiivisiä/valikoivia ioninvaihtimia, jotta saataisiin eroteltua jäteliuoksista vain radioaktiiviset nuklidit, jolloin loppusijoitukseen laitettavan jätteen määrä olisi mahdollisimman pieni.^{[67],[68]} ^{60}Co :ä varten on kehitetty joitakin kaupallisia selektiivisiä ioninvaihtimia kuten CoTreat ja CoFloc jotka ovat titaanioksidipohjaisia materiaaleja sekä Powdex GX089, joka on orgaaninen heikosti hapan kationinvaihdin.^[69]

Rakenteeltaan erilaisia titaaniantimonaatteja on tutkittu ^{60}Co :n ja sen EDTA-kompleksin erottamiseen liuoksista. Joihinkin liuoksiin lisättiin myös oksaalihappoa ja natriumnitraattia,

jotta liuoksilla saataisiin simuloitua ydinvoimalaitosten jätevesiä. Tutkimuksessa käytettiin kahta hieman eri tavalla syntetisoitua titaaniantimonaattia, TiSbA ja TiSbB, joiden molempien Ti/Sb suhde oli 1,5. Niiden suurin ero oli spesifinen pinta-ala, joka oli TiSbA:lla 74 m²/g ja TiSbB:llä 1 m²/g. Puhtaassa liuoksessa Co²⁺:n sorptio oli yli 98 % ja Co-EDTA kompleksin yli 90 %. Oksaalihapon lisäämisellä liuokseen oli vain vähäinen merkitys TiSbA-materiaalin sorptiotehokkuuteen. TiSbB:n sorptiotehokkuus koboltille heikentyi huomattavasti oksaalihapon lisäämisen myötä.^[67]

Nishad et al.^[70] muokkasi tutkimuksessaan kitosaania metalli-ionin painatustekniikalla (eng. metal ion imprinting technique). Tuloksissa huomattiin, että uudella tavalla valmistettu kitosaani oli selektiivisempi koboltia kuin rautaa kohtaan. Kaupallinen kitosaani oli taas selektiivisempi rautaa kohtaan. Kitosaani toimi parhaiten pH:ssa 4-5, joka on monien PVR-voimalaitosten jätevesien yleisin pH vaihteluväli. Tutkimuksessa todettiin myös, että kitosaani pystyy poistamaan koboltin ligandikomplekseja sisältävistä liuoksista.

Repo et al.^[71] käsitteli kitosaania ja silikaattia dietyleenitriamiinipentaasettaattihapolla (DTPA) ja testasivat niiden sorptiotehokkuutta koboltille EDTA-liuoksessa. Kumpikin ioninvaihtimista pystyi poistamaan 100 % koboltista ja sen EDTA-kompleksista liuoksesta. DTPA-silikageeli toimi paremmin, jos EDTA-pitoisuus oli vähemmän kuin kaksinkertainen verrattuna koboltin määrään ja DTPA-kitosaani toimi taas paremmin, jos EDTA:n pitoisuus oli yli kaksinkertainen. Raudan lisääminen liuokseen ei vaikuttanut kummankaan ioninvaihtimen toimintaan. Oksalaatin lisääminen luokseen tehosti koboltin sitoutumista DTPA-silikageeliin.

Vain kerroksellisilla titanaateilla, Na₂Ti₄O₉ ja Na₄Ti₉O₂₀, on huomattu olevan todistettavia ioninvaihto ominaisuuksia. Natriumtitanaattien lisäksi myös kalium- ja ammoniumtitanaatit toimivat yhtä hyvin tai ehkä jopa selektiivisemmin ioninvaihtimina. CoTreat on patentoitu ja kaupallinen ioninvaihdin, joka on erityisesti tarkoitettu poistamaan koboltia (⁶⁰Co) ja muita aktivoitumistuotteita kuten ⁵⁴Mn, ⁵⁹Fe ja ⁶³Ni ydinvoimalaitosten jätevesistä.^[69] Sitä on käytetty sekä PWR- että BWR-ydinvoimalaitosten lattiakaivovesien puhdistuksessa. CoTreat:n sorptiotehokkuus metalli-ioneille laskee järjestyksessä Fe > Ag > Mn > Co ≈ Ni > Zn. Rautaa lukuun ottamatta selektiivisyys laskee sitä mukaan, kun kationien taipumus hydrolyysiin kasvaa.^[72]

CoTreat on tehokas erottamaan Co^{2+} -ionin liuoksesta, mutta pystyy tutkimuksen mukaan poistamaan vain 7 % Co-EDTA kompleksista. Kaupallisen fotokatalyytin P-25, UV-säteilytyksen ja otsonin kanssa käytettynä saatiin kuitenkin erotettua n. 94 % koboltista. Tällöin fotokatalyytti TiO_2 hajottaa UV-valossa otsonin läsnä ollessa Co-EDTA-kompleksin, jolloin CoTreat pystyi sitomaan vapautuneen Co^{2+} :n itseensä.^[73]

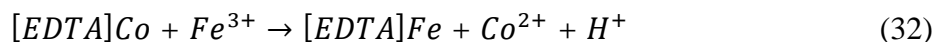
4.4. Muut menetelmät

Fotokatalyyttien ja ioninvaihtimien lisäksi on tutkittu myös muita menetelmiä, joilla voidaan poistaa koboltti ja sen kompleksit jätevesiliuoksista. Kalliita ja työläitä menetelmiä ovat suurien liuosmäärien haihduttaminen, jolloin kuitenkin saadaan tehokkaasti pienennettyä radioaktiivisten liuosten tilavuudelta. Muita tutkittuja keinoja koboltin erottamiseen liuoksesta on nanosuodattaminen ja ligandien pysyvyyteen perustuva menetelmä.^{[74],[75],[76]}

Szöke et al.^[75] käytti tutkimuksessaan kolmea erilaista nanosuodatinta (MWCO:200, 400 ja 1000), joista yksi oli komposiittista polyamidia (MWCO 400) ja kaksi muuta polysulfaattilla päällystettyä polypropeenaa. Tutkittava liuos simuloi PWR-ydinvoimaloiden boraattipitoisia liuoksia, jossa H_3BO_3 -pitoisuus oli 2170 mg/dm^3 . Liuoksen pH:n ollessa kahdeksan 73 % kobolttikompleksista ja 7 % boraatista jäi suodattimeen, kun taas pH 11,5:ssä boraattia jäi kiinni 59 % ja Co-EDTA-kompleksia 96 %. Nanosuodatuksen todettiin sopivan PWR:n emäksisten boraattiliuosten Co-EDTA kompleksien erottamiseen kahdella eri tavalla: A) Liuoksen ollessa pH 8 pitäisi tehdä monta peräkkäistä suodatusta tai B) Liuoksen pH:n säätäminen yli 9,5, jolloin saataisiin yhdellä suodatuksella yli 90 % kompleksista jäämään suodattimeen.

Choo et al.^[76] tekemässä tutkimuksessa käytettiin neljää eri suodatinta. Ensimmäinen suodatin oli sulfonoitu polysulfanaatti, jonka huokosten koko oli 4,21 nm. Toinen ja kolmas suodatin olivat polyvinyylialkoholi/polyamideja, joiden huokosten koot olivat 0,45 ja 0,35 nm. Neljäs suodatin oli polypiperasineamidi, jonka huokoskoko oli 0,48 nm. Tutkimusliuos sisälsi koboltin lisäksi boraattia ja natriumkloridia. Laajimmalla pH alueella toimi 0,45 huokoskoon polyvinyylialkoholi/polyamidi suodatin, joka poisti 100 % koboltista, jos pH oli yli 7. Emäksissä olosuhteissa, $\text{pH} > 8$, kaikkiin suodattimiin jäi yli 80 % koboltista. Natriumista jäi aina suodattimiin alle 30 %, jonka katsottiin olevan tarpeeksi matala, jotta suodattimien tehokkuus koboltille pysyisi vielä hyvänä.

Toinen näkökulma koboltin poistamiseen oksalaatti- ja EDTA-liuoksista, perustuu kelaattien muodostamien ligandien pysyvyyteen. Kolmenarvoisen raudan (Fe^{3+}) muodostama ligandi EDTA:n kanssa on stabiilimpi kuin koboltin (Co^{2+}):^[77]



$[\text{EDTA}]\text{Co}$:n tasapainovakio on kuitenkin suuri ($K_{\text{ta}}=2.04 \cdot 10^{16}$). Tästä johtuen tutkimuksessa saatiin vain 71,6 % koboltista pois liuoksesta kymmenen päivän aikana. Lämmittämällä liuosta 90 °C:en emäksisissä olosuhteissa ($\text{pH} > 12$) onnistuttiin erottamaan yli 99 % koboltista liuoksessa. Tutkimuksessa todettiin, että metodi sopii sekä liuoksille, jossa on suuri pitoisuus booria tai jotka eivät sisältäneet booria. Raudan muodostaessa kelaattien kanssa ligandeja, liuokseen vapautunut koboltti pystyttiin erottamaan liuoksesta keraaostamalla se raudan kanssa hydroksina.^[77]

5. Tutkimuksen tarkoitus

Pro gradu -työn kokeellisessa osuudessa tutkittiin tunnetun fotokatalyytin Bi_2WO_6 :n ja uuden antimonilla doubatun Bi_2WO_6 :n fotokatalyytin ($\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$) kykyä erottaa koboltti EDTA- ja oksalaattiliuoksissa. Yleisesti BiWO_6 :a käsittelevissä tutkimuksissa on keskitytty sen fotokatalyyttisiin ominaisuuksiin, mutta tässä työssä tarkastellaan enimmäkseen materiaalien sorptiotehokkuutta ja fotokatalyyysi on toissijaisena tutkimuskohteena.

BiWO_6 :a doubattiin antimonilla materiaalin happamuuden lisäämiseksi. $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ fotokatalyyttisistä ominaisuuksista ei ole auennut julkaistu tutkimuksia. Tässä työssä haluttiin selvittää, parantaako BiWO_6 :n douppaaminen antimonilla fotokatalyytin sorptio ominaisuuksia.

Tutkimuksessa oli mukana Loviisasta ja eräästä ulkomaalaisesta ydinvoimalaitoksesta peräisin olevia jätevesiä ja simulantteja, joissa fotokatalyyttien toimivuutta ja sorptiotehokkuutta testattiin. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää voisivatko tutkitut fotokatalyytit soveltua käytettäväksi ydinvoimateollisuuden jätevesien puhdistusmenetelmissä poistamaan kobolttia jätevesiliuoksista sekä verrata toimiiko antimonilla douppattu materiaali, $\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{WO}_6$, paremmin kuin puhdas BiWO_6 .

Tutkittavat fotokatalyytit syntetisoitiin tutkimuksen alussa ja karakterisoitiin ennen varsinaisia kokeita. Tutkimus aloitettiin testaamalla materiaalien sorptiotehokkuus kobolttia kohtaan NaNO_3 -liuoksessa, koska sitä käytettiin kantaliuoksena varsinaisissa EDTA- ja oksalaattikokeissa. Lisäksi tutkittiin koboltin erottamista puskuriliuoksissa ja koboltin ja raudan välistä kilpailua. Jokaisesta liuoksesta tehtiin sorptiokoe pimeässä ja toinen sorptiokoe UV-reaktorissa.

6. Käytetyt menetelmät ja laitteet

Tutkittaessa materiaaleja, jotka eivät ole kaupallisessa käytössä, täytyy ne syntetisoida tutkimuksen alussa. Syntetisoitu tuote täytyy karakterisoida, jotta tiedetään varmasti, mitä ja minkälainen se on. Tutkimuksessa tehtiin kahdenlaisia hydrotermisiä synteesejä, joiden karakterisoinnissa käytettiin XRD:a ja FeSEM:a.

6.1. Hydroterminen synteesi

Hydroterminen synteesi kehiteltiin geologien toimesta 1800-luvun puolivälissä. Sillä kopioitiin luonnon omia hydrotermisiä mineraalien muodostumisprosesseja. Ensimmäisissä tehdyissä hydrotermisissä prosesseissa valmistettiin strontium- ja bariumkarbonaatteja. Hydrotermisessä menetelmässä käytetään vesiliuosta korkeassa lämpötilassa ja paineessa, jolloin saadaan liukenemaan huonosti liukeneva reaktion lähtöaine ja/tai liennut reaktiotuote saadaan saostumaan kiteiksi.^{[78],[79],[80]} Kiteen rakentuminen hydrotermisissä olosuhteissa on tyypillinen pohjalta ylös (eng. bottom-up) prosessi, jolla on tärkeä rooli, koska se kontrolloi muodostuvien kiteiden nanorakenteellista ominaisuuksia vaikuttamalla samanaikaisesti kiteiden kokoon, muotoon sekä koon ja muodon hajontaan.^[81]

6.1.1. BiWO_3 ja SbBiWO_3 synteesit

Hydroterminen synteesi on erittäin yleinen tapa valmistaa BiWO_3 :a, mutta eri tutkimuksien synteeseissä on eroja. Tämän työn synteesi mukaili kahdessa aiemmassa tutkimuksessa tehtyjä synteesejä: *Gopalakrishnan et al.*^[82] ja *Colacio et al.*^[83]. Tähän päädyttiin, koska synteesi olisi helposti toteutettavissa olevalta ja toimivalta. Käytettävät lähtöaineet olivat BioChemikan $\text{Na}_2\text{O}_4\text{W} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja Sigma-Aldrichin $\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Lisäksi SbBiWO_3 :n valmistuksessa käytettiin Sigma-Aldrichin $\text{H}_6\text{KO}_6\text{Sb}$:a.

Fotokatalyytti-BiWO:n valmistus aloitettiin punnitsemalla $\text{BiN}_3\text{O}_9 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$:a 2,4253 g 100 ml:n erlenmeyer-pulloon, johon lisättiin 20 ml 0,4 M typpihappoa. Liuosta sekoitettiin magneettisekoittajalla 10 min ajan, jolloin jauhe suspendoitui. Liuoksen pH mitattiin Orion 4 Star mittarilla, jossa oli vedenpitävä BNC elektrodi, mittaustulos pH 0,8.

Seuraavaksi punnittiin $\text{Na}_2\text{O}_4\text{W} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:a 0,85767 g 100 ml:n dekantterilasiin, johon lisättiin 30 ml mQ-vettä. Seosta sekoitettiin pari minuuttia, kunnes jauhe oli liennut. Liuoksen pH oli 9,1. Wolframia sisältävä liuos lisättiin tipoittain kymmenen minuutin aikana vismuttia sisältävään liuokseen. Syntynyt seos sai jäädä homogenisoitumaan 2,5 tunniksi, jonka jälkeen sitä pidettiin 10 min ultraäänihauteessa. Liuoksen pH mitattiin (pH 1,0), ja se kaadettiin paineastiaan, johon lisättiin 30 ml mQ vettä. Paineastia laitettiin valmiiksi lämmitettyyn 160 °C:iseen uuniin 20 tunniksi.

Unin sammutuksen jälkeen synteesituotteen annettiin seistä paineastiassa vielä 24 tuntia, jonka jälkeen seos kaadettiin 100 ml:n dekantterilasiin. Seos jaettiin 8 nestetuikepulloon, jotka sentrifugoitiin 10 min nopeudella 4000 kierrosta per minuutti (~3000 G). Nestekerros eroteltiin pipetillä ja synteesituote pestiin 3-4 kertaa mQ-vedellä, kunnes pesuveden pH > 2,2. Pestyn synteesituotteen annettiin kuivua vuorokausi vetokaapissa. Jauhe seulottiin 200 meshin seulan läpi, minkä jälkeen saatiin punnitukseksi 1,5–1,6 g fotokatalyyttiä.

Fotokatalyytti SbBiWO:n syntetisointi tapahtui muuten vastaavalla tavalla, mutta siihen lisättiin $\text{H}_6\text{KO}_6\text{Sb}$:a. $\text{H}_6\text{KO}_6\text{Sb}$ oli liuotettu 20 ml:an mQ-vettä lämmittämällä seos 55 °C:een. Antimonia sisältävä liuos lisättiin tipoittain 5 minuutin aikana vismuttia sisältävään liuokseen ennen kuin joukkoon sekoitettiin wolframia sisältävä liuos. Paineastiaan lisättiin vain 10 ml:a mQ-vettä, jolloin seoksen kokonaistilavuus säilyi 80 ml:ssä.

Syntetisoitu tuote BiWO oli karkearakeista, helposti paakkuuntuvaa ja väriltään vaalean pastellin vihreä. SbBiWO oli irtonaisempaa kuin BiWO, hienorakeista eli pölisi herkästi ja oli väriltään haalean pastellin keltainen.

6.2. Röntgendiffraktion toimintaperiaate

Röntgendiffraktiolla eli XRD:lla voidaan tutkia kiinteän aineen rakennetta. Menetelmä perustuu sähkömagneettisen säteilyn aaltoluonteeseen ja jaksollisesta hilarakenteesta

heijastuvien tasa-aaltojen interferenssiin. Käytetyn röntgensäteilyn aallonpituus vastaa suuruusluokaltaan atomien välisiä etäisyyksiä ($\lambda = 0,05\text{-}0,25\text{ nm}$) kiinteässä aineessa. Peräkkäisistä atomitasoista heijastuneet aallot pystyvät vahvistamaan toisiaan, jos ne sattuvat olemaan samassa vaiheessa. Tasojen etäisyys toisistaan on d , jolloin kahdesta peräkkäisestä tasosta heijastuneiden säteiden matkaero on $2d\sin(\theta)$, jossa θ on röntgensäteen ja aineen pinnan välinen kulma. Tästä muodostuu Braggin laki: ^[84]

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (33)$$

jossa n on heijastuksen kertaluku. Vahvistava interferenssi pystyy syntymään siis vain silloin, kun hilatasojen välimatka on aallonpituuden monikerta. ^[81]

Röntgendiffraktioon tarvittava röntgensäteily tuotetaan yleensä röntgenputkella, joka koostuu kaksikohtioisesta (katodi ja anodi) kaasupurkausputkesta. Katodilta, tarkemmin sanottuna hehkukatodilta, irrotetaan elektroneja lämmittämällä sitä sähkövirralla. Anodi puolestaan on tässä tapauksessa tutkittu näyte ja sijaitsee tulevien säteiden takia viistossa detektorista. Katodin ja anodin välille luodaan suuri potentiaaliero, jolloin katodilta irtaana elektroneja. Käyttämällä kiihdytysjännitettä irronneet elektronit saadaan osumaan anodiin. Jos elektronien energia on tarpeeksi suuri, irtaana anodista K-kuoren elektroni. L- ja M-kuoren elektronit täyttävät alemmille kuorille syntyneet aukot ja niiden välinen energiaero määrää karakteristisen röntgensäteilyn energian. Jokaisella aineella on niille ominaiset röntgensäteet, joista $X\alpha$ -säteily syntyy kun K-kuoren aukko täyttyy L-kuoren elektronilla ja $X\beta$ -säteily syntyy kun aukko täyttyy kahta kuorta ylempää peräisin olevalta elektronilla eli M-kuoren elektronilla. X viittaa alkuaineeseen esim. Bi tai W. Ominainen säteily tarkoittaa, että elektronien siirtymät aiheuttavat detektorissa tietyn intensiteetin piikin tietyllä kanavalla, joka vastaa tiettyä energiaa. ^[84]

Tässä työssä käytetty XRD oli Panalytical X'pert Pro MPD röntgensäteilydiffraktio systeemi, jossa säteilyn lähteenä toimi (154 pm) Cu K_α . Tutkittava näyte eli synteesi tuote levitettiin tasaisesti tutkimusalustalle. Levitys tehtiin mahdollisimman vähän taputtelemalla, jotta kiteet säilyttäisivät luonnollisen asemansa, eivätkä järjestäytyisi kaikki samansuuntaisesti. Diffraktogrammit analysoitiin X'pert High Score Plus -ohjelmalla.

6.3. Kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskoopin toimintaperiaate

Kenttäemissiopyyhkäisyelektronimikroskooppi (eng. Field Emission Scanning Electron Microscope) eli FESEM toimii matalilla kiihdytysjännitteillä, mutta sillä on mahdollista saada aikaan korkean resoluution kuvantamista. Tällöin on mahdollista kuvantaa myös herkkiä biologisia näytteitä ja nanorakenteita. Laite sisältää EDS-alkuaineanalyysointilaitteen (eng. Energy-Dispersive X-ray) ja EBSD-kameran (eng. Electron Backscatter Diffraction), joilla voidaan tehdä tutkittavalle aineelle kemiallinen- ja rakenneanalyysi. Yhdistämällä EDS-analyysointilaitteelta saatu kemiallinen tieto ja EBSD-kameralla kuvattu topografia voidaan näytteistä laatia tarkkoja faasikarttoja.^[85]

Näytettä pommitetaan elektroneilla, joiden avulla saadaan aikaan jokaisen alkuaineen yksilöllisestä atomirakenteesta syntyvä yksilöllinen röntgensäde-emissiospektri. EDS-alkuaineanalyysointilaitteissa käytetään detektorina yleisimmin litiumilla driftattua pii-kidettä, Si(Li), (eng. lithium-drifted silicon). Kristallin tyypillinen aktiivinen pinta-ala on yleensä 30–100 mm², mutta on olemassa myös isompia kristalleja 80–600 mm². Kiteen paksuus on yleensä 3–5 mm. Röntgensäteet tuottavat detektorilla energiaansa verrattavia varautuneita pulsseja, joiden avulla saadaan muodostettua näytteelle ominainen EDS-spektri. EDS-alkuaineanalyysointilaitetta ei tarvitse erikseen kohdistaa röntgensäteisiin, sillä ne kaikki mitataan, jos vain ovat detektorin vastakkaisessa avaruuskulmassa. Syntyneet elektroniaukkoparit kerätään muutaman sadan voltin etujännitteellä röntgensäde-detektorille, jossa syntyneet pulssit ohjataan esivahvistimelle.^[86]

EBSD-kamerassa CCD-sensori (eng. charge coupled device) on yhdistetty fosforiseinäkkeeseen (eng. phosphorus screen), joka fluoresoituu siihen osuvien elektronien seurauksena. Kameran optiikan avulla kuva saadaan fokusoitua fosforiseinäkkeeltä CCD-sensorille. Kamera asetetaan muutaman millimetrin päähän tutkitusta näytteestä, sillä korkeamman resoluution kuvat saavutetaan, mitä lähempänä kamera on. Kamera ei kuitenkaan saa osua näytteeseen, jottei hauras fosforiseinäke särkyisi.^[86]

Tässä työssä käytettiin Hitachin valmistamaa FESEM:a. Syntetisoiduille tuotteille tehtiin ensin hiilipäälylystyys, minkä jälkeen ne laitettiin FESEM:in tutkittavaksi. EBSD-kameralla tehtiin topografinen määrittäminen, minkä jälkeen EDS-analyysointilaitteella tehtiin synteesituotteiden kemiallinen määrittäminen.

7. Kokeiden suoritus

Tässä pro gradu-työssä käytettiin useita eri liuoksia, joissa testattiin BiWO:n ja SbBiWO:n sorptiotehokkuutta koboltille. Peruskokeissa (NaNO_3 -, EDTA- ja oksalaattiliuosten sorptiokokeet) oli kantaliuoksena 0,01 M NaNO_3 -liuos, jossa oli 20 μM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:a. EDTA-liuoksessa oli lisäksi 40 μM EDTA:ta ja oksalaattiliuoksessa 1 mM oksaalihappoa. Rautaliuoksessa oli kantaliuoksen lisäksi 40 μM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$:a. Puskuriliuosten valmistuksessa käytettiin natriumkarbonaattia. pH 11 puskuriliuos sisälsi 450 ml 0,1 M Na_2CO_3 :a ja 50 ml 0,1 M NaHCO_3 :a. pH 9 puskuriliuos sisälsi 50 ml 0,1 M Na_2CO_3 :a ja 450 ml 0,1 M NaHCO_3 :a. Kumpaankin puskuriliuokseen lisättiin 20 μM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:a. Liuoksia käytettiin sekä sorptiokokeissa pimeässä että sorptiokokeissa UV-reaktorissa. Taulukossa 1 on lueteltuna, missä pH:ssa kokeet tehtiin millekin käytetylle liuokselle.

Taulukko 1: Pro gradu -työssä käytet liuokset, sekä niiden pH arvot pimeässä ja UV-reaktorissa tehdyissä sorptiokokeissa.

Liuos	Pitoisuudet	Sorptiokoe pimeässä	Sorptiokoe UV-reaktorissa
NaNO_3	0,01 M NaNO_3 20 μM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$	pH 3-9	pH 9 ja 11
EDTA	0,01 M NaNO_3 20 μM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 40 μM EDTA	pH 3-11	pH 7-11
Oksalaatti	0,01 M NaNO_3 20 μM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 10 mM Oksalaattui	pH 3-9	pH 7 -11
Rauta	0,01 M NaNO_3 20 μM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 40 μM $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$	pH 3-9	-
Natriumkarbonaatti	0,1 M Na_2CO_3 0,1 M NaHCO_3	pH 9 ja 11	pH 9 ja 11

Käytettyjen liuoksien merkkiaineena toimi ^{57}Co , jonka tarkemmat tiedot on lueteltuna Taulukossa 2.

Taulukko 2: Käytetyn merkkiaineen Co-57 tarkemmat tiedot

Merkkiaine	Gamma energia (keV)	Aktiivisuus (MBq/ml)	puoliintumisaika (d)	Referenssi päivä	Säilytys-liuos
^{57}Co	122	1,85	271,8	25.10.2010	0,1M HCl

Tässä pro gradu -työssä tutkittiin myös BiWO:n ja SbBiWO:n sorptiotehokkuutta Loviisan ydinvoimalaitoksen lattiakaivoveden simulanttiliuokseen, Loviisan ydinvoimalaitoksen jäteveteen ja erään ulkomaalaisen ydinvoimalaitoksen jäteveteen. Simulanttiliuokselle tehtiin pH 9:ssä sorptiokoe pimeässä ja UV-reaktorissa. Jätevesiliuoksille tehtiin ainoastaan UV-reaktorissa tapahtuva sorptiokoe

7.1. Sorptiokokeet pimeässä

Pimeässä tehdyissä sorptiokokeissa, jolloin ei tapahdu fotokatalyyttisiä reaktioita testattiin syntetisoidun BiWO:n ja SbBiWO:n sorptiotehokkuutta koboltille. Kokeissa käytettiin $20,0 \pm 0,5$ mg fotokatalyyttiä ja 10 ml tutkittavaa liuosta. Kokeen kesto oli 24 h, minkä ajan näytteet olivat jatkuvasti pyörittävässä sekoittajassa, jonka kierrosnopeus oli 50 rpm. Vuorokauden jälkeen näytteet laitettiin sentrifugiin (Sepatech Megafuge 1.0 Heraeus), jonka asetukset olivat 10 min ja 4000 kierrosta per minuutti. Tämän jälkeen näytteet ruiskusuodatettiin $0,2 \mu\text{m}$:n Acrodisc-suodattimella (PVDF, Pall Life Sciences) ja niistä pipetoitiin 5 ml:n näyte, josta mitattiin ^{57}Co :n aktiivisuus gammamittauksessa. Pimeässä tapahtuneiden sorptiokokeiden näytteiden pH-muutokset löytyvät kaikille peruskokeille liitteestä 1.

7.2. Sorptiokokeet UV-reaktorissa

Sorptiokokeet UV-reaktorissa tehtiin yliopistolla rakennetussa UV-kaapissa eli fotoreaktorissa (100 ml upotusreaktori, Photochemical Reactors Ltd., malli 3312). UV-valon lähteenä toimi 6 W matalapaineinen elohopealamppu, joka sijoitettiin kvartsilasiputken sisään. Kvartsilasiputkessa oli jäähdytysvedenkierto, jolla estettiin reaktioseoksen liiallinen lämpeneminen UV-valon vaikutuksen alaisena (termostaattien TTM-000 sarja, Titto Electronics Inc., Japani, lämpötila $22\text{--}26\text{ }^{\circ}\text{C}$). Tutkittava seos kaadettiin upotuskolonnein, jonka sisälle laitettiin kvartsilasiputkessa oleva UV-lamppu. Tutkittavaa seosta sekoitettiin syöttämällä fotoreaktoriin paineilmaa. Upotuskolonnein kiinnitettiin lisäksi pallojäähdytin ja näytteenottoaukko suljettiin korkilla.

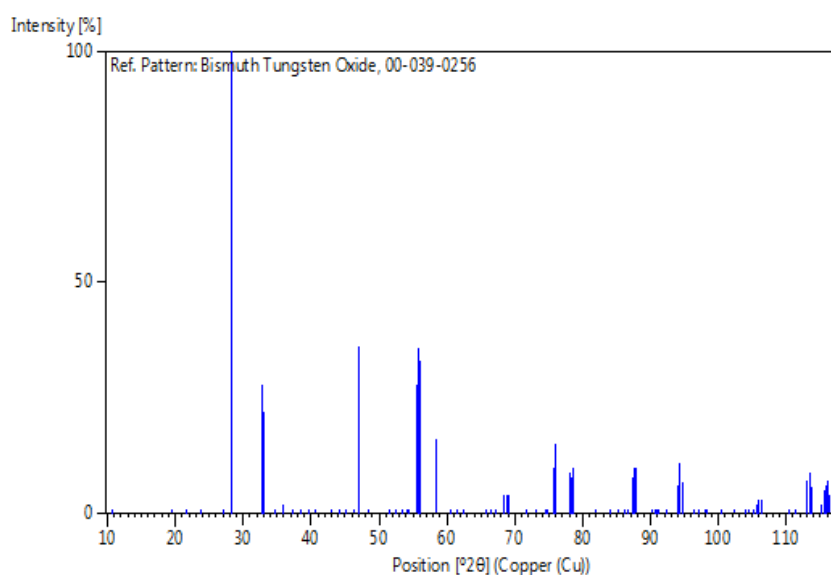
UV-reaktori sorptiokokeissa käytettiin $160,0 \pm 0,5$ mg fotokatalyyttiä ja laitettiin 80 ml tutkittavaa liuosta. Seoksen annettiin ensin tasapainottua UV-reaktorissa 1 h ilman UV-valoa, mitä kutsutaan tästä eteenpäin esitasapainotusajaksi. Esitasapainotusajan jälkeen otettiin ensimmäinen näyte eli 0 h näyte. UV-lampun sytyttämisen jälkeen näytteitä otettiin

1, 2, 4 ja 6 h kuluttua. Yhtä näytettä varten otettiin 7 ml liuosta, joka laitettiin sentrifugiin, jonka asetukset olivat 10 min ja 4000 kierrosta per minuutti. Tämän jälkeen näytteet ruiskusuodatettiin (0,2 μm) ja niistä pipetoitiin 5 ml:n näyte, josta mitattiin ^{57}Co :n aktiivisuus gammamittauksessa. UV-kokeiden aikana tapahtuneet pH muutokset löytyvät kaikille peruskokeille liitteestä 2.

8. Tulokset

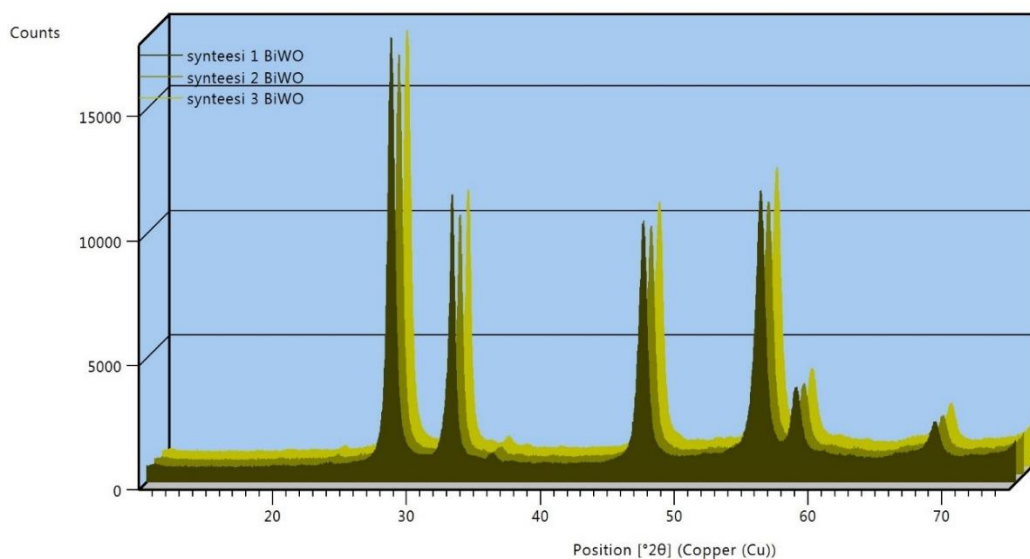
8.1. BiWO:n ja SbBiWO:n karakterisointi

Käytetyssä ohjelmassa (X'pert High Score Plus) oli ohjelmoitu standardi BiWO₆:lle (kuva 4). SbBiWO on harvinaisempi syntetisoitava tuote, joten sille ei löydy kirjallista standardia. Siitä syntyneitä diffraktiokäyriä täytyi verrata BiWO-standardiin.



Kuva 4: X'pert High Score Plus –ohjelman referenssidiffraktiogrammi Bi₂WO₆:lle

Tutkimuksessa tehtiin kolme eri rinnakkaista BiWO-synteesiä samoissa olosuhteissa. Niiden diffraktogrammit ovat samankaltaisia keskenään (kuva 5). Piikkien paikat osuvat samoille $^{\circ}2\theta$ -kulmille kuin referenssidiffraktogrammissa (kuva 4).



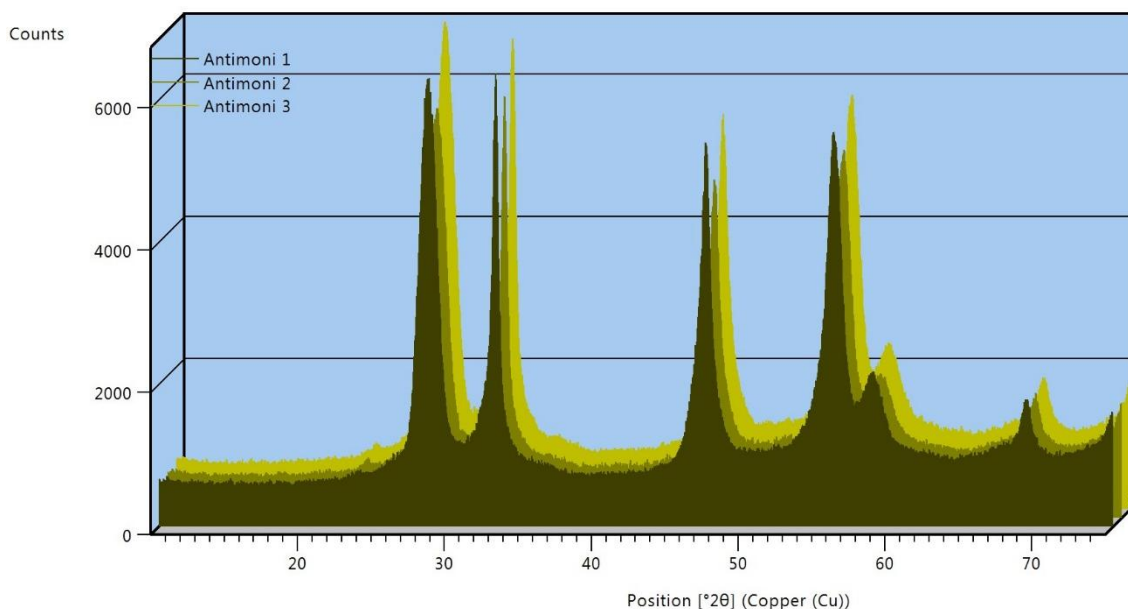
Kuva 5: XRD diffraktogrammit kolmelle BiWO tuotteelle

Taulukossa 3 on BiWO:n referenssidiffraktogrammin viiden ensimmäisen piikin intensiteetit verrattuna BiWO- synteesien diffraktogrammien piikkien intensiteetteihin. $^{\circ}2\theta$ -kulmassa 28 olevan piikin intensiteetti on 100 % sekä referenssidiffraktogrammissa että kaikissa synteesi diffraktogrammeissa. Merkittävin ero referenssidiffraktogrammin ja synteesidiffraktogrammien välillä on $^{\circ}2\theta$ -kulmien 33 ja 59 piikkien intensiteeteissä. Synteesidiffraktogrammeissa $^{\circ}2\theta$ -kulma 33 piikin intensiteetti on yli kaksinkertainen verrattuna vastaavaan referenssin $^{\circ}2\theta$ -kulma 33 piikin intensiteettiin. Tilanne on päinvastainen $^{\circ}2\theta$ -kulma 59 piikin intensiteeteissä, koska synteesidiffraktogrammin intensiteetit ovat kaksikertaa pienempiä verrattuna referenssidiffraktogrammiin.

Taulukko 3: BiWO:n referenssidiffraktogrammin viiden ensimmäisen $^{\circ}2\theta$ piikin intensiteetit verrattuna BiWO- synteesien diffraktogrammien piikkien intensiteetteihin.

$^{\circ}2\theta$	BiWO referenssi	BiWO-1	BiWO-2	BiWO-3
	Intensiteetti (%)			
28	100	100	100	100
33	25	55	52	52
47	36	35	35	34
56	36	32	31	34
59	16	7	8	9

Tutkimuksessa tehtiin kolme eri rinnakkaista SbBiWO-synteesiä samoissa olosuhteissa. Niiden diffraktogrammit ovat samankaltaisia keskenään (kuva 6). Piikkien paikat osuvat samoille $^{\circ}2\theta$ -kulmille kuin BiWO-referenssidiffraktogrammissa (kuva 4). Antimoni ei aiheuta ylimääräisiä piikkejä SbBiWO:n diffraktogrammiin.



Kuva 6: XRD diffraktogrammit kolmelle SbBiWO synteesille

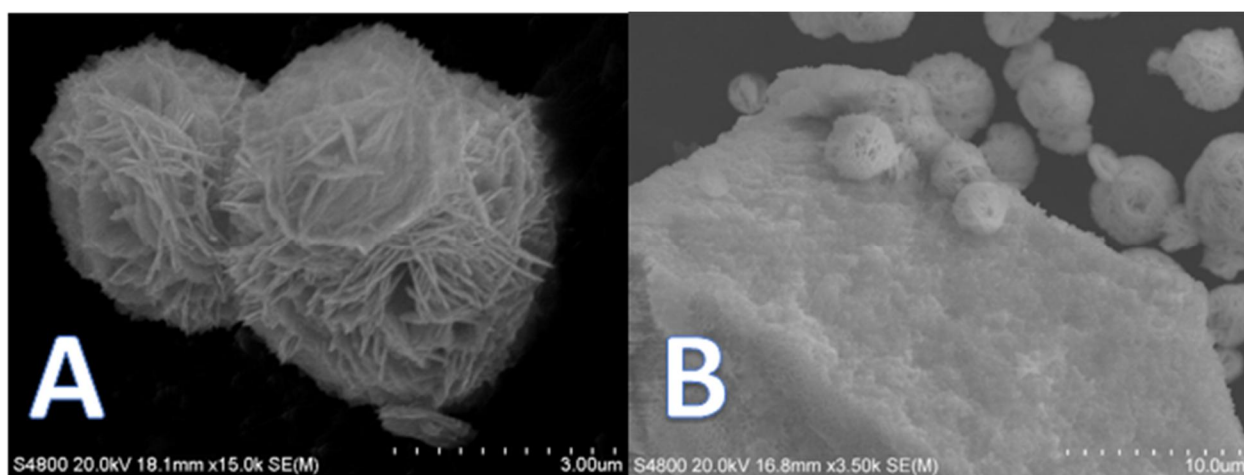
Taulukossa 4 on BiWO:n referenssidiffraktogrammin viiden ensimmäisen piikin intensiteetit verattuna SbBiWO- synteesien diffraktogrammien piikkien intensiteetteihin. $^{\circ}2\theta$ -kulmassa 28 olevan piikin intensiteetti on 100 % sekä referenssidiffraktogrammissa että kaikissa synteesi diffraktogrammeissa. $^{\circ}2\theta$ -kulmien 33, 47 ja 56 piikkien intensiteetit ovat korkeammat kuin referenssidiffraktogrammin tai BiWO-synteesin diffraktogrammin (taulukko 3 ja 4). Merkittävin ero on $^{\circ}2\theta$ -kulmien 33 piikin intensiteetti, joka on yli kolme kertaa suurempi SbBiWO synteesien diffraktogrammissa kuin referenssidiffraktogrammissa. $^{\circ}2\theta$ -kulmien 59 piikin intensiteetti SbBiWO diffraktogrammeissa on taas lähempänä referenssidiffraktogrammin $^{\circ}2\theta$ -kulmien 59 piikin intensiteettiä kuin BiWO-synteesien diffraktogrammeissa (taulukko 3 ja 4).

Taulukko 4: BiWO:n referenssidiffraktogrammin viiden ensimmäisen $^{\circ}2\theta$ piikin intensiteetit verattuna SbBiWO-synteesien diffraktogrammien piikkien intensiteetteihin.

$^{\circ}2\theta$	BiWO referenssi	SbBiWO-1	SbBiWO-2	SbBiWO-3
	Intensiteetti (%)			
28	100	100	100	100
33	25	89	89	82
47	36	50	45	46
56	36	38	41	41
59	16	11	15	10

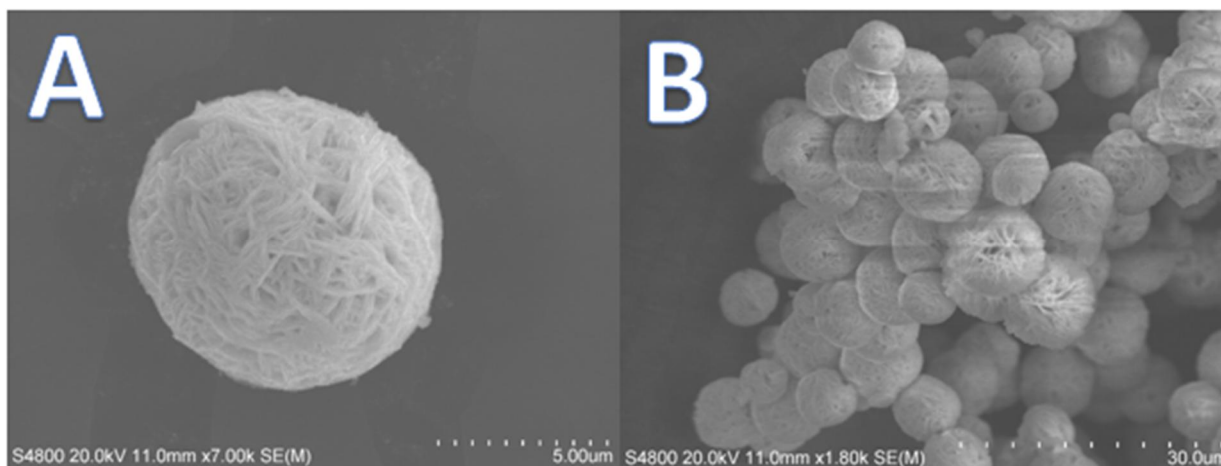
Castro *et al.*^[87] vertaili tutkimuksessaan $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$ diffraktogrammeja. Kun x oli 0-0,75 näytteiden diffraktogrammit muistuttivat BiWO:n referenssidiffraktogrammia. x :n ollessa 1,5–2,0 näytteiden diffraktogrammeissa oli kolminkertainen määrä piikkejä, jotka eivät olleet samoilla $^{\circ}2\theta$ -kulmissa kuin BiWO:n referenssidiffraktogrammissa. Näin ollen näyttäisi, että tässä pro gradu -työssä syntetisoitu SbBiWO:n rakennekaava olisi $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$, jossa $x \leq 0,75$.

FeSEM:n EBSD-kameran topografisessa kartoituksessa saatiin BiWO:n kiteiden halkaisijan mitaksi 3,1–5,2 μm ja niiden ulkomuoto muistuttaa aavikkoruusua (kuva 7A). Kokoa lukuun ottamatta kiteiden ulkonäössä ei näkynyt eri synteesien välillä merkittäviä eroja. Yhdestä BiWO-tuotteesta löydettiin poikkeava kide, joka oli monta kertaluokkaa suurempi kuin muut kiteet (kuva 7B).



Kuva 7: FeSEM:n EBSD-kameralla tehty topografinen määrittäminen BiWO-tuotteille. A) kahden yksittäisen BiWO-kiteen aavikkoruusumainen ulkomuoto B) Yhdestä BiWO-tuotteesta löydetyn kooltaan poikkeava kide

Verrattuna BiWO₃:on SbBiWO₃-kiteet ovat kooltaan kaksinkertaisia, halkaisija 8,5–9,5 µm, ja ne ovat tiiviimmän näköisiä, niiden rakenteet muistuttavat lankakeriä (kuva 8A). Joukosta löytyy myös poikkeustapauksia. Pienempien SbBiWO₃-kiteiden halkaisijat ovat 6,7–7,1 µm. Osassa suurimmissa kiteistä on BiWO₃-kiteille ominaisempaa aavikkoruuksuumaista rakennetta (kuva 8B).



Kuva 8: FeSEM:n EBSD-kameralla tehty topografinen määrittely SBBiWO₃-tuotteille. A) Yksittäisen SbBiWO₃-kiteen lankakeräminen ulkomuoto B) Kuvan keskellä on näkyvissä suurempia SbBiWO₃-kiteitä, joiden ulkonäkö muistuttaa BiWO₃-kiteiden aavikkoruuksuumaista rakennetta.

Taulukossa 5 on EDS-analysaattorilta saatu kemiallinen koostumus BiWO₃:lle. Kaikki synteesituotteet sisältävät vismuttia, wolframia ja happea. BiWO₃-1 (taulukko 2) kohdalla näkyy myös 1 %:n epäpuhtautena kuparia. Se on todennäköisesti mittausvirhe, koska synteesin aikana ei ole käytetty kuparia eikä synteesiastiasa aiemmin tehdyissä kokeissakaan ole ollut kuparia. Taulukon 5 atomiprosenteista saatiin tarkistettua vismutin ja wolframin suhde, joka oli keskimäärin synteesituotteilla 1,9±0,3. Tällöin syntetisoidun BiWO₃:n kaava olisi Bi_{1,9}WO₆. BiWO₃-2:ssa olevan huomattavasti muita isomman kiteen, kuva 7B, kemiallinen analyysi ei poikennut Bi:W suhteeltaan laisinkaan muista kiteistä. Oletus on, että kite on lähtöainetta, joka on saanut BiWO₃-päälysteen synteesin tapahtuessa.

Taulukko 5: FeSEM:n EDS-analysaattorilta saatu kemiallinen koostumus BiWO₃-tuotteille

BiWO 1	Massa %	Atomi %	BiWO 2	Massa %	Atomi %	BiWO 3	Massa %	Atomi %
C	56,5	72,8	C	11,9	41,7	C	20,5	49,5
O	22,9	22,2	O	16,9	44,3	O	21,6	39,1
Cu	1,0	0,3	W	21,4	4,9	W	22,4	3,5
W	21,7	1,8	Bi	45,4	9,1	Bi	57,0	7,9
Bi	29,8	3,0						

Taulukossa 6 on kemiallisen analyysin tulokset SbBiWO synteesille. Taulukon 6 atomiprosenteista saatiin tarkistettua vismutin ja wolframin suhde, joka oli keskimäärin synteesituotteilla $1,6 \pm 0,2$. Vastaavalla tavalla saatiin myös Sb:W suhde, joka oli keskiarvoisesti $0,19 \pm 0,02$. Röntgendiffraktogrammeista selvisi, että SbBiWO:n rakennekaava olisi $\text{Bi}_{2-x}\text{Sb}_x\text{WO}_6$, jossa $x \leq 0,75$. EDS-analysaattorilta saadut tiedot vahvistavat tämän ja antavat rakennekaavaksi $\text{Bi}_{1,6}\text{Sb}_{0,19}\text{WO}_6$.

Lisäksi analyysissä selvisi, että SbBiWO-1 -tuotteesta löydetty, ulkonäöltään BiWO₃:a muistuttava kide (kuva 8B) ei poikennut kemiallisesti muista SbBiWO kiteistä. Säteeltään pienimmät kiteet olivat wolframirikastuneita. Niissä Bi:W suhde oli päinvastainen kuin isommissa kiteissä ja massaprosentit olivat yli 50 % wolframille ja n. 20 % vismutille.

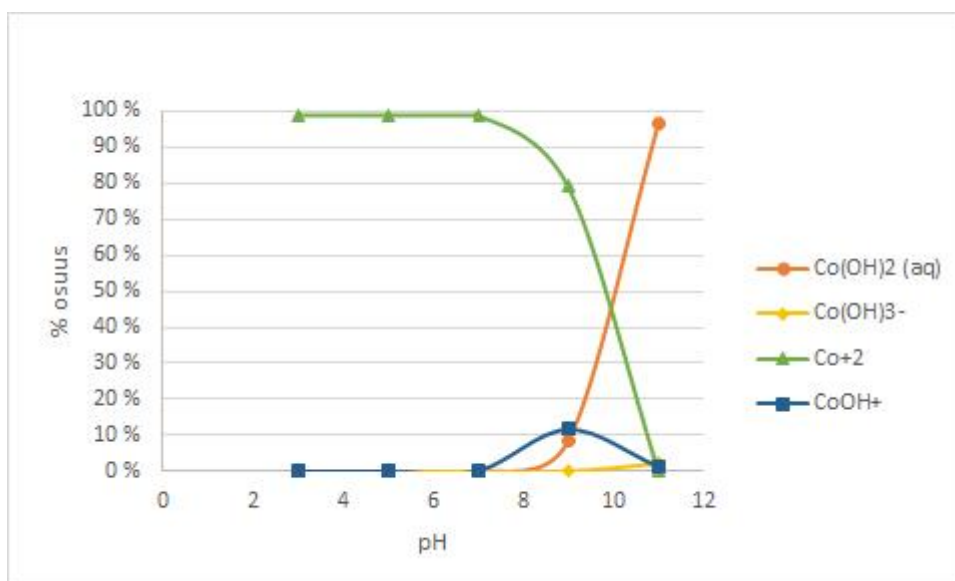
Taulukko 6: FeSEM:n EDS-analysaattorilta saatu kemiallinen koostumus SbBiWO-tuotteille

SbBiWO 1	Massa %	Atomi %	SbBiWO 2	Massa %	Atomi %	SbBiWO 3	Massa %	Atomi %
O	18,9	74,0	O	24,5	79,8	O	29,1	83,2
Sb	3,4	1,8	Sb	2,6	1,1	Sb	3,5	1,3
W	25,3	8,6	W	28,6	8,1	W	24,2	6,0
Bi	52,4	15,7	Bi	44,3	11,1	Bi	43,2	9,5

Yhdistämällä XRD:lta ja FeSEM:lta saadut tulokset todettiin synteesituotteiden olevan BiWO₃:a ja SbBiWO₃:a. Yhdistetyt synteesit ravisteltiin huolellisesti homogeenisiksi, jolloin pienet erot synteesien välillä eivät aiheuttaisi eri kokeiden välillä lisää virheitä.

8.2. Sorptiokokeet NaNO₃ -liuoksessa

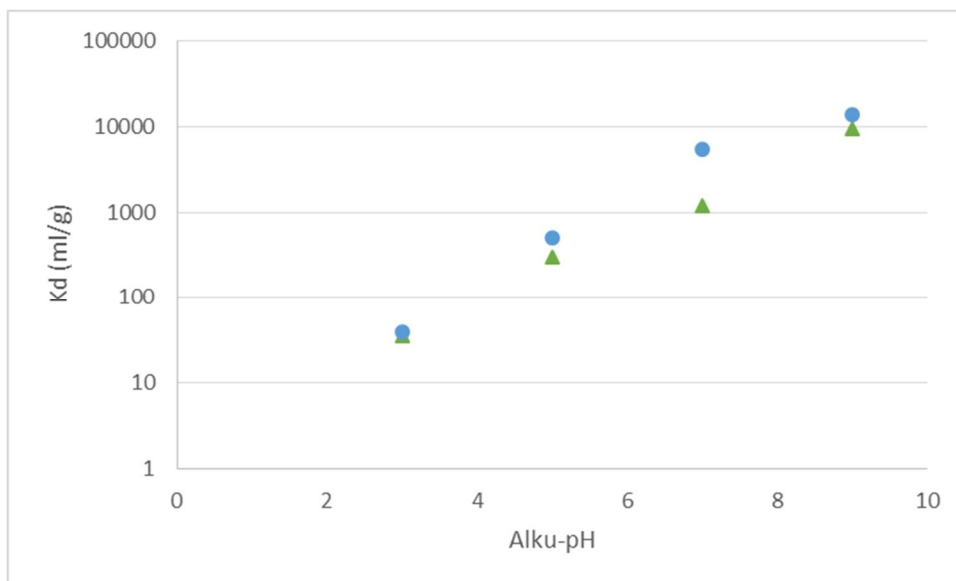
Visual Minteq -ohjelmalla tehtiin spesiaatioanalyysi koboltille 0,01 M NaNO₃-liuoksessa, kun koboltia oli 20 µM. Eri pH-arvojen tuloksista saatiin piirrettyä spesiaatiokäyrät koboltin olomuodoille (kuva 9). Happamissa ja neutraaleissa olosuhteissa (pH < 7) vallitsevin olomuoto on Co²⁺, jota on lähes 100 % koko koboltista (kuva 9). Emäksissä olosuhteissa koboltti alkaa kuitenkin muodostaa hydroksikomplekseja ja pH 11:sta 96 % koboltista on Co(OH)₂ (aq) muodossa (kuva 9).



Kuva 9: Visual Minteq- ohjelmalla laskettu koboltin spesiaatio pH-alueella 3-11, 0,01 M NaNO₃-liuoksessa, jossa oli 20 μM Co(NO₃)₂:a

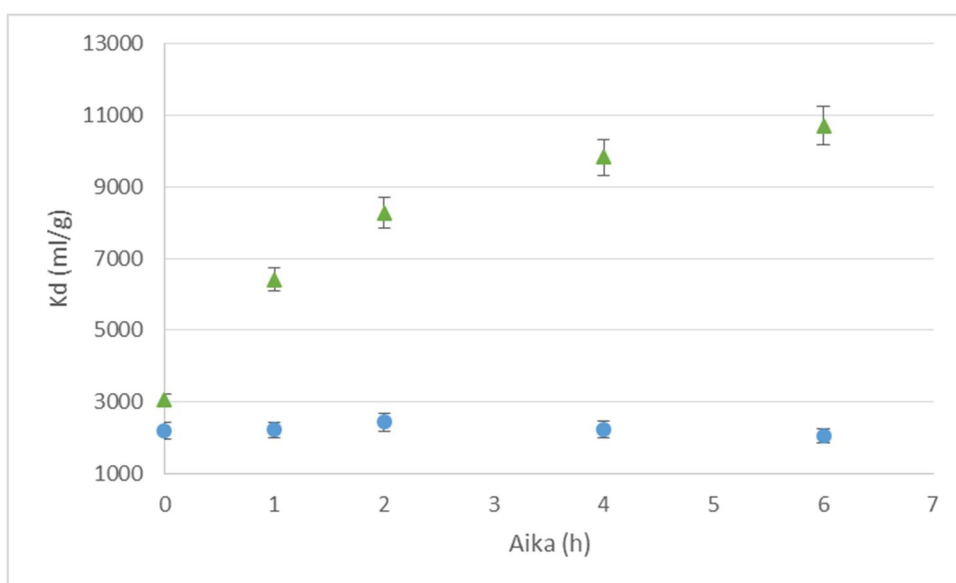
Pimeässä tapahtuvassa sorptiokokeessa fotokatalyyttien SbBiWO₃:n ja BiWO₃:n sorptiotehokkuutta kobolttiin 0,01 M NaNO₃ -liuoksissa testattiin neljässä eri pH:ssa 3,5,7 ja 9. Wizardilta saaduista laskentataajuuksista laskettiin K_d -arvot kaavan 30 mukaan. Kokeissa parhaimpiin tuloksiin päästiin neutraaleissa ja emäksisissä olosuhteissa (kuva 10). Happamissa olosuhteissa (pH 3) lähes kaikki koboltti jäi liuokseen (kuva 10). Koska korkeimmat K_d -arvot saavutettiin emäksisissä olosuhteissa, päätettiin tehdä vastaavanlainen Uv-reaktori sorptiokoe pH 9:ssä

Pimeässä tapahtuvia sorptiokokeita 0,01 M NaNO₃-liuoksessa ei pystytä tekemään enää pH 11:ssä. Tehdyssä saostumiskokeessa huomattiin, että jos pH 11 0,01 M NaNO₃-liuos seiso yli kaksi päivää, astian pohjalle muodostui haaleaa beigeen vivahtavaa sakkaa. Emäksisiin liuoksiin liukenee ilmasta hiilidioksidia, jolloin liuokseen tulee karbonatteja. Koska saostuminen tapahtui kokeen aikana hitaasti, on mahdollista, että syntynyt sakka oli CoCO₃:a, vaikka kyseessä oli suljettu astia.



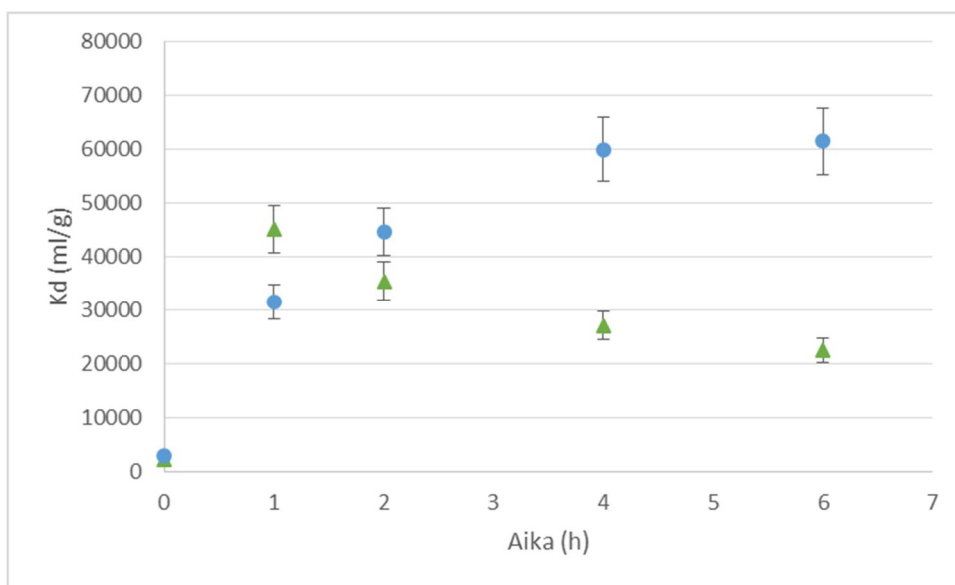
Kuva 10: ^{57}Co :n jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) $0,01\text{ M NaNO}_3$ liuoksessa, kun liuosta ravisteltiin 24 h pimeässä BiWO:n (▲) tai SbBiWO:n (●) kanssa.

BiWO:n kohdalla sorptiokoe UV-reaktorissa NaNO_3 -liuoksessa (pH 9) tulokset 6 h:n jälkeen ($K_d > 1 \cdot 10^4\text{ ml/g}$) eivät eronneet merkittävästi pimeässä tapahtuneen sorptiokokeen tuloksista. SbBiWO:n pH laski UV-kokeessa jo esitasapainotusajan aikana pH 4:ään, minkä jälkeen pH laski tasaisesti kokeen jatkuessa. Tämä luultavasti selittää alhaiset, miksi K_d -arvot olivat alle 2400 ml/g koko kokeen ajan (kuva 11). BiWO:n kohdalla pH laski esitasapainotuksen jälkeen pH 5:een ja nousi kokeen jatkuessa. Liitteessä 2 on näkyvissä UV-reaktorissa tapahtuneiden sorptiokokeiden pH-muutokset.



Kuva 11: ^{57}Co :n jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) $0,01\text{ M NaNO}_3$ liuoksessa, kun liuos oli UV-reaktorissa 6 h BiWO:n (▲) tai SbBiWO:n (●) kanssa. Näytteitä otettiin 1 h välein ja ensimmäistä 0 h näytettä edelsi 1 h tasapainotusaika. Alku-pH 9

Tavoitteena oli saada selville toimiiko SbBiWO minkäänlaisissa olosuhteissa UV-reaktorissa tapahtuvissa sorptiokokeissa. SbBiWO:lle tehtiin uusi UV-reaktori sorptiokoe pH 11:ssa (kuva 12). Liuoksen pH pysyi tällöin koko kokeen ajan yli 8:ssa. Kokeessa saatiin korkeammat K_d -arvot 6 h:n jälkeen ($K_d > 6 \cdot 10^4$) kuin vastaavassa pH 9 kokeessa (kuva 11 ja 12). pH:n muuttaminen 9:stä 10:en oli merkittävää SbBiWO:n sorptiotehokkuuden kannalta, sillä sen avulla saatiin K_d -arvot kymmenen kertaa suuremmiksi.

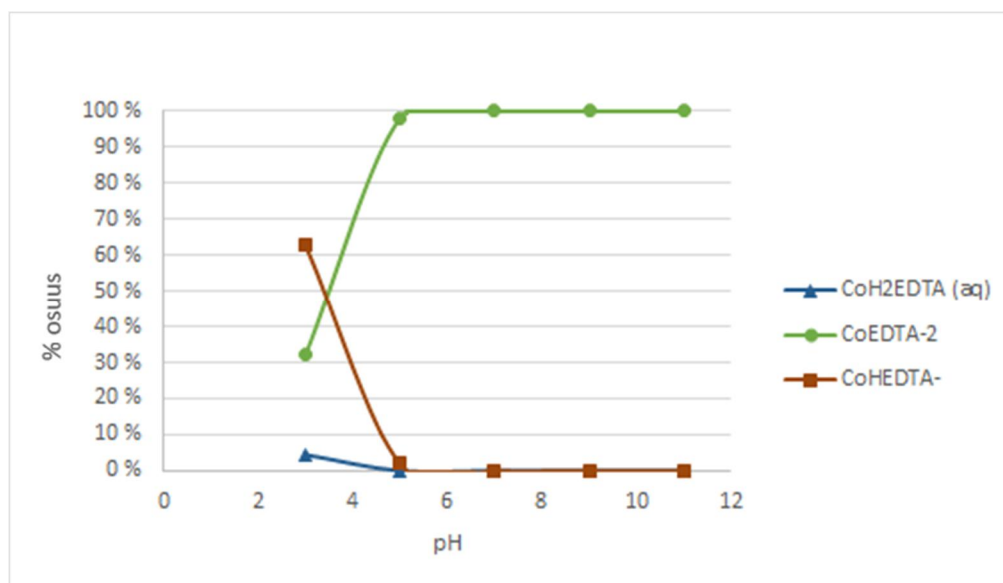


Kuva 12: ^{57}Co jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) 0,01 M NaNO_3 liuoksessa, kun liuos oli UV-reaktorissa 6 h BiWO₃:n (▲) tai SbBiWO₃:n (●) kanssa. Näytteitä otettiin 1 h välein ja ensimmäistä 0 h näytettä edelsi 1 h tasapainotusaika. Alku-pH 11

UV-reaktorissa tapahtuvassa sorptiokokeessa käytetty liuos seisoj pH 11:ssa vuorokauden, jolloin ei huomattu silmin nähtävää saostumista. Esitasapainotusajan jälkeen liuoksen pH oli tippunut jo 10:en SbBiWO₃-kokeessa ja ensimmäisen tunnin UV-säteilytyksen jälkeen pH oli laskenut 9:än. On mahdollista, että kokeen aloitus pH saattoi vaikuttaa koetuloksiin, jos koboltti oli ehtinyt saostua. Esitasapainotuksen jälkeen K_d -arvot olivat samaa suuruusluokkaa molemmilla fotokatalyyteillä (kuva 12). Kokeen jatkuessa pH 11 BiWO₃-kokeen tulos on pH 9 kokeen tuloksiin verrattuna poikkeava, sillä UV-säteilytyksen jatkuessa K_d -arvot pienenevät (kuva 12).

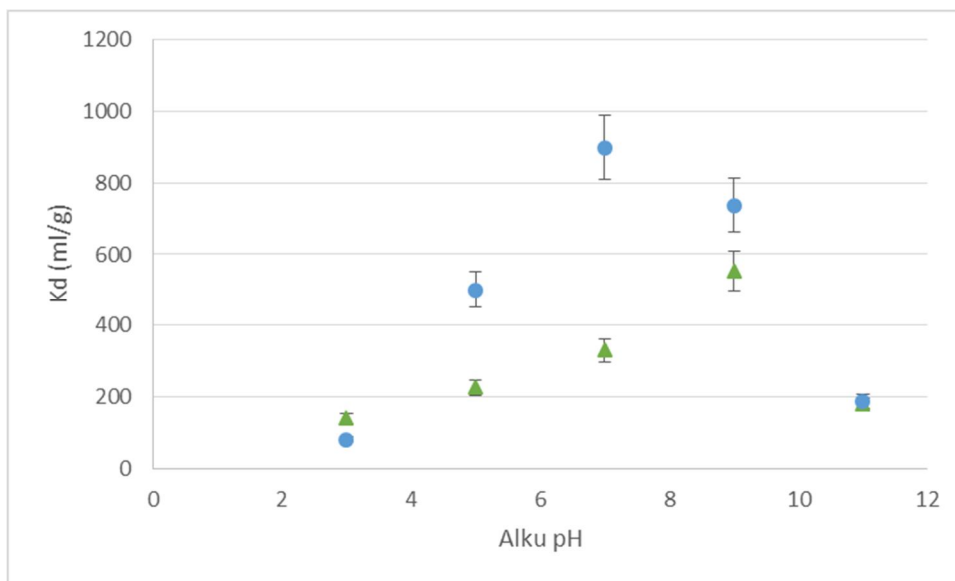
8.3. Sorptiokokeet EDTA –liuoksessa

Visual Minteq -ohjelmalla tehtiin spesiaatio 40 μM EDTA-liuokselle (kuva 13). Kantaliuoksena käytettiin 0,01 M NaNO_3 -liuosta, jonka koboltti pitoisuus oli 20 μM . Kuvasta 13:sta voidaan todeta, että pH:n ollessa yli 5, koboltin olomuoto on $\text{CoH}_2\text{EDTA}(\text{aq})$. Happamissa olosuhteissa esiintyy myös kahta muuta Co-kompleksia CoEDTA^{2-} ja CoHEDTA^- .



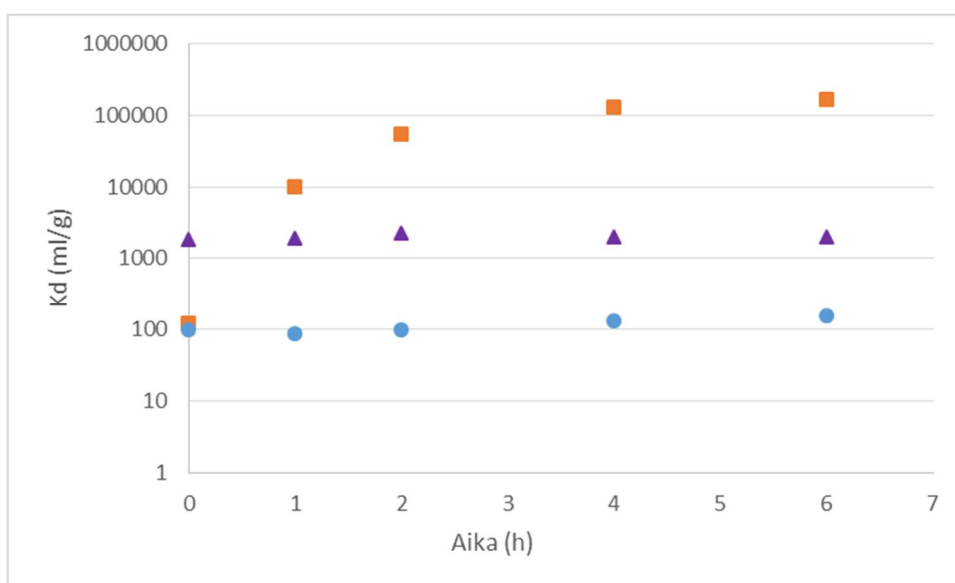
Kuva 13: Visual Minteq- ohjelmalla laskettu koboltin spesiaatio pH-alueella 3-11, 0.01 M NaNO_3 -liuoksessa, jossa oli 20 μM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:a ja 40 μM EDTA:a.

Pimeässä tapahtuvalle sorptiokokeelle EDTA-liuokselle tehtiin pH:ssa 3,5,7,9 ja 11. Korkeimmat K_d -arvot saavutettiin emäksisissä ja neutraaleissa olosuhteissa (kuva 14). Saadut K_d -arvot olivat kuitenkin matalammat kuin vastaavassa NaNO_3 -liuoskokeessa (kuva 10). K_d -arvot olivat 6 h:n jälkeen alle 600 ml/g BiWO-kokeessa ja alle 900 ml/g SbBiWO-kokeessa. Näin matalat K_d -arvot viittaavat siihen, etteivät fotokatalyytit pystyneet sorpoimaan kobolttia, joka oli muodostanut kompleksin EDTA:n kanssa. Pimeässä tapahtuvan sorptiokokeen aikana liuosten pH:t olivat tippuneet 9:stä 6:en BiWO:lle ja 5:en SbBiWO:lle (Liite 1). SbBiWO:lla saatiin hieman korkeammat K_d -arvot kuin BiWO:lla (kuva 14).



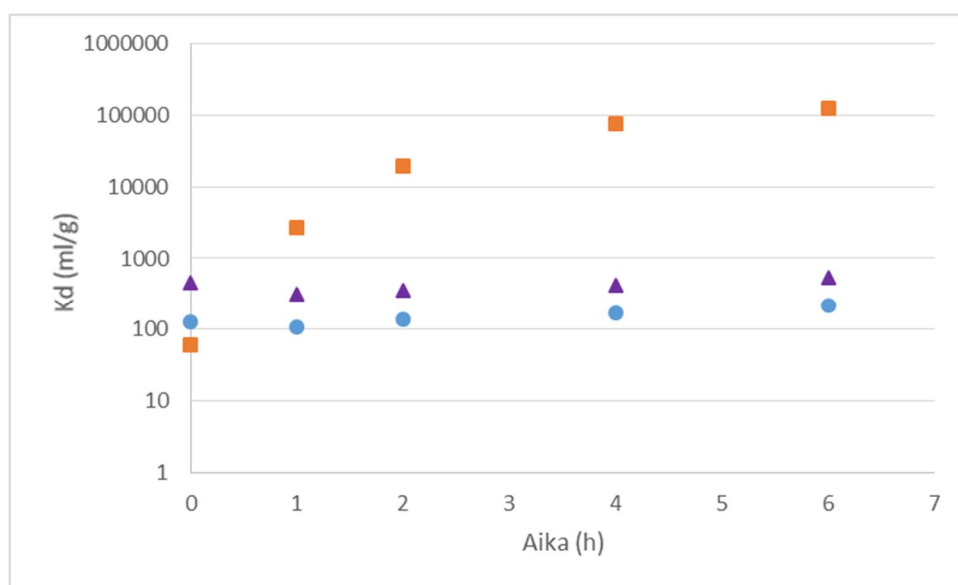
Kuva 14: ^{57}Co :n jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) $40\mu\text{M}$ EDTA liuoksessa, kun liuosta ravisteltiin 24 h pimeässä BiWO:n (▲) tai SbBiWO:n (●) kanssa. Alku-pH 3-9

BiWO:n UV-reaktorissa tapahtuvissa sorptiokokeissa EDTA-liuoksessa pH:t laskivat kolme pH-yksikköä kaikissa kokeissa esim. pH 9:stä 5:een (Liite 1). Poiketen NaNO_3 -kokeista EDTA-liuoksissa oleva koboltti ei pääse saostumaan emäksisissä olosuhteissa. Koe suoritettiin myös pH 11:ssa, koska saostumisen riskiä ei ole. Korkeimmat K_d -arvot ($16,9 \cdot 10^4$ ml/g) saavutettiin pH 11:ssa (kuva 15). Verrattaessa EDTA:n sorptiokoetta pimeässä (kuva 14) sorptiokokeeseen UV-reaktorissa (kuva 15) todetaan pH 9:n kohdalla K_d -arvojen olevan kaksi kertaa suurempia UV-reaktorissa tapahtuneessa sorptiokokeessa.



Kuva 15: ^{57}Co :n jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) $40\mu\text{M}$ EDTA liuoksessa, kun liuos oli UV-reaktorissa 6 h BiWO:n kanssa. Näytteitä otettiin 1 h välein ja ensimmäistä 0 h näytettä edelsi 1 h esitasapainotusaika. Koe suoritettiin kolmessa alku-pH:ssa 7 (●), 9 (▲) ja 11 (■).

SbBiWO:n UV-reaktorissa tapahtuvat sorptiokokeet EDTA-liuoksessa (kuva 16) toteutettiin samoissa olosuhteissa kuin vastaava koe BiWO:lle. SbBiWO:n happamuuden takia pH arvot putosivat noin 0,5 pH-yksikköä alemmaksi kuin BiWO:n kokeissa (liite 1). SbBiWO:n sorptiotehokkuus oli hieman pienempi kuin BiWO:n, mutta kuitenkin samaa kertaluokkaa. Korkein K_d -arvo ($12,6 \cdot 10^4$ ml/g) saavutettiin pH 11:ssä 6:n kohdalla. (kuva 16).



Kuva 16: ^{57}Co :n jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) $40\mu\text{M}$ EDTA liuoksessa, kun liuos oli UV-reaktorissa 6 h SbBiWO:n kanssa. Näytteitä otettiin tunnin välein ja ensimmäistä 0 h näytettä edelsi 1 h tasapainotusaika. Koe suoritettiin kolmessa alkupH:ssä 7 (●), 9 (▲) ja 11 (■).

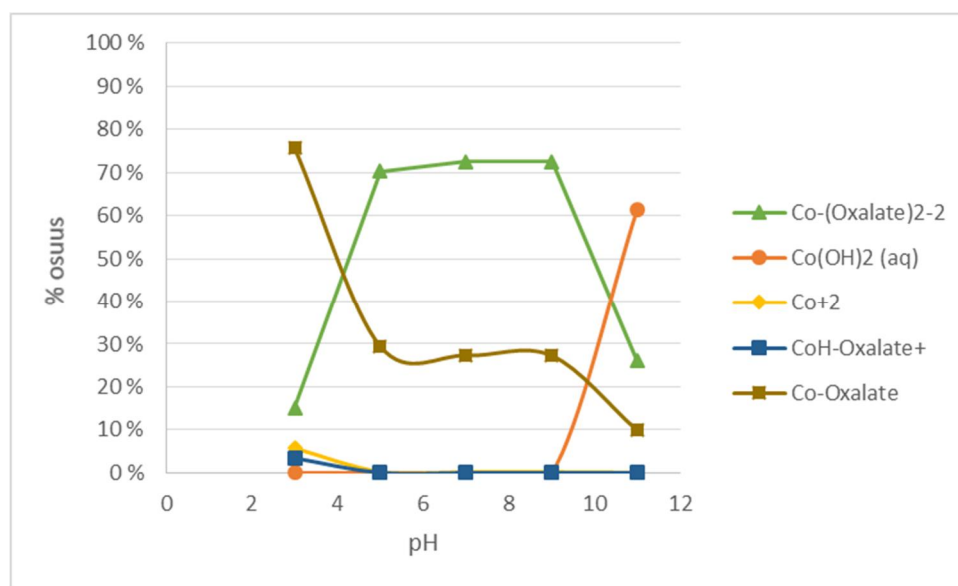
BiWO ja SbBiWO toimivat fotokatalyytteinä hajottaen EDTA:n, jolloin koboltti vapautuu kompleksista ja sorboituu niihin. Tämä nähdään epäsuorasti kuvista 15 ja 16. Fotokatalyyteillä saavutetaan korkeimmat K_d -arvot, kun pH on emäksinen ($\text{pH} > 9$). NaNO_3 -UV-reaktorissa tapahtuvien sorptiokokeissa saavutetut K_d -arvot pH:ssä 9 olivat viisi kertaa pienempiä (kuva 11) kuin EDTA-kokeissa (kuvat 15 ja 16). SbBiWO:n kohdalla (pH 11) todettiin, että pelkässä NaNO_3 -kokeessa (kuva 12) saavutetut K_d -arvot 6 h:n jälkeen ovat vain kaksi kertaa pienemmät kuin EDTA-kokeessa (kuva 16).

8.4. Sorptiokokeet oksalaattiliuoksessa

Visual Minteq -ohjelmalla tehdyn spesiaation mukaan 1 mM oksalaattiliuoksessa suurin osa koboltista olisi oksalaattikompleksina. Tehdyssä pimeässä tapahtuvassa sorptiokokeessa oksalaattiliuoksessa saavutettiin huomattavasti suurempia K_d -arvoja kuin aiemmin tehdyssä vastaavassa kokeessa EDTA-liuoksessa (kuva 14). Tulos johtuu siitä että Co-oksalaattikompleksi on heikompi kuin Co-EDTA-kompleksi. Tämä tarkoittaa, ettei suurin osa koboltista oli vielä vapaana ionina (Co^{2+}) liuoksessa. Näinollen koe tehtiin uudestaan 10 mM oksalaattiliuoksessa (kuva 18), jotta suurin osa koboltista olisi oksalaattikompleksina.

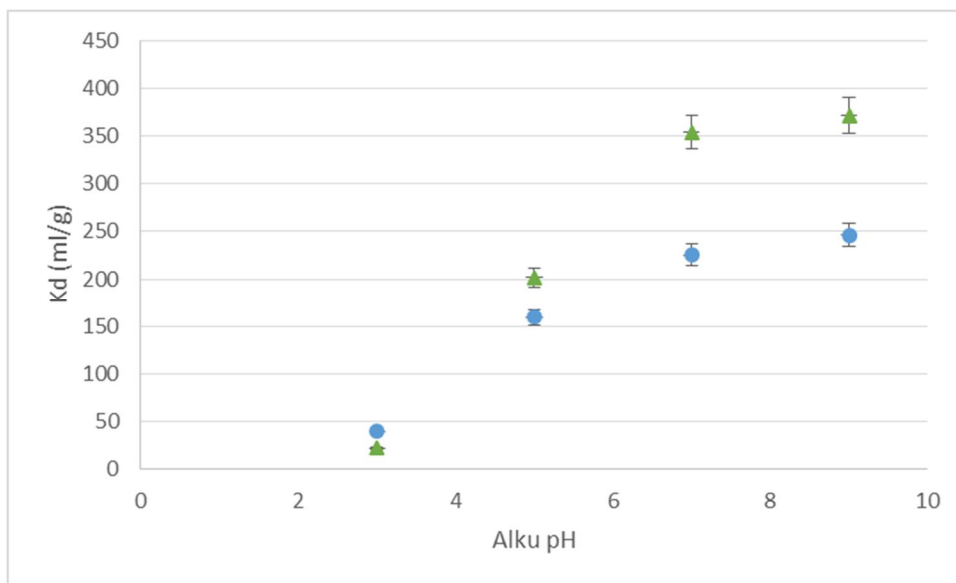
Visual Minteq -ohjelmalla laskettiin koboltin spesiaatio (kuva 17) 10 mM oksalaattiliuoksessa, jossa on $20 \mu\text{M}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:a. Happamissa olosuhteissa suurin osa koboltissa on Co-oksalaattikompleksissa. Neutraaleissa olosuhteissa koboltti on $\text{Co}(\text{oksalaatti})_2^{-2}$ kompleksissa. Emäksissä olosuhteissa, kun $\text{pH} > 10$, koboltin hydroksidikompleksi on vahvempi kuin oksalaattikompleksi.

Pimeässä tapahtuvia sorptiokokeita oksalaattiliuoksessa ei pystytä tekemään enää pH 11:ssä. Tehdyssä saostumiskokeessa huomattiin, että jos pH 11 oksalaattiliuos seiso i yli kaksi päivää, astian pohjalle muodostui haaleaa beigeen vivahtavaa sakkaa. Kyseessä on sama CoCO_3 :n muodustuminen, mikä aiemmin huomattiin NaNO_3 -liuoksen kohdalla.



Kuva 17: Visual Minteq- ohjelmalla laskettu koboltin spesiaatio pH-alueella 3-11, 0.01 M NaNO_3 -liuoksessa, jossa oli $20 \mu\text{M}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$:a ja 10 mM oksaalihappoa

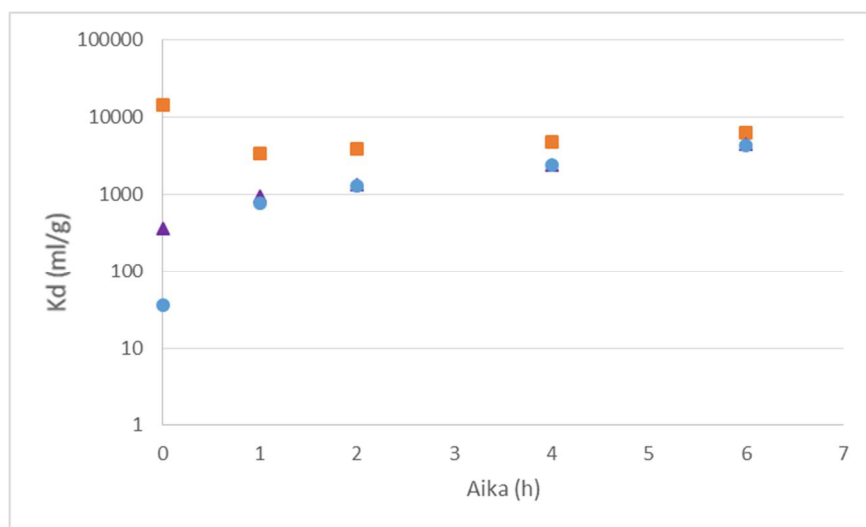
Oksalaatti-liuoksen sorptiokoe pimeässä suoritettiin pH:ssa 3, 5, 7 ja 9. Korkeimmat K_d -arvot saavutettiin emäksissä olosuhteissa (kuva 18). Oksalaattiliuos toimi puskuriliuoksen tavoin, minkä takia pimeässä tapahtuvien sorptiokokeiden pH:t eivät laskeneet (liite 1) yhtä paljon kuin EDTA-liuoksen sorptiokokeessa pimeässä (kuva 14). Kokeen jälkeen pH oli muuttunut 9:stä 7:än BiWO-kokeessa ja 6,5:en SbBiWO-kokeessa. EDTA--liuoksen sorptiokokeessa pimeässä (kuva 14) SbBiWO:lla saavutettiin suuremmat K_d -arvot kuin BiWO:lla. Tulos oli päinvastainen oksalaatti-liuoksen pimeässä tehdyn sorptiokokeen tuloksiin verrattuna (kuva 18). Ero saattaa johtua siitä, että SbBiWO:lla tehdyssä kokeessa 6h:n jälkeen pH oli 0,5 yksikköä matalampi kuin BiWO:lla (liite 1).



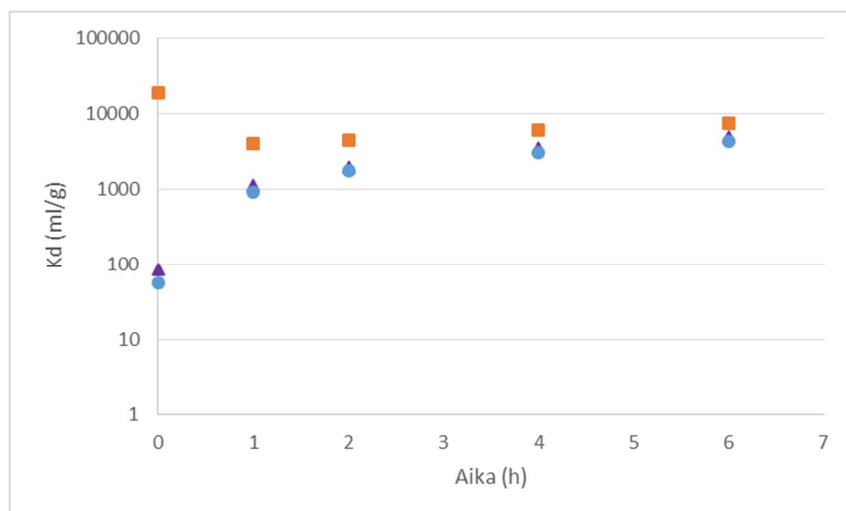
Kuva 18: ^{57}Co :n jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) 10 mM oksaalihappo liuoksessa, kun liuosta ravisteltiin 24 h pimeässä BiWO:n (\blacktriangle) tai SbBiWO:n (\bullet) kanssa. Alku-pH 3-9

Sorptiokokeet UV-reaktorissa tehtiin 10 mM:n oksalaattiliuoksessa ja kolmessa eri pH:ssa 7, 9 ja 11. Oksalaatin puskuriominaisuuksien takia pH:n säätämiseen vaadittiin väkevämpää NaOH:a kuin vastaavissa NaNO_3 - ja EDTA-liuoksen sorptiokokeissa UV-reaktorissa. Kokeessa, jossa alku-pH oli 11. pH laski kokeen aikana arvoon 8,7–8,8. Kahdessa muussa pH:ssa tapahtui ensimmäisen tunnin tasapainotuksen aikana pH:n romahtaminen arvoihin 4,7–7,0. UV-valon päälle laitton jälkeen pH alkoi kohota päättyen sekä pH 7:ssä että pH 9:ssä arvoihin 8,8–8,2. Syynä pH:n nousemiseen oli oksalaatin hajoaminen, joka laskee sen puskuritehoa. Silloin liuoksen pH määräytyy liuokseen lisätyn emäksen konsentraation mukaan.

Kokeen alku-pH:n ollessa 11 esitasapainotusajan kohdalla K_d -arvot ovat kaksi kertaa suurempia kuin 6 h UV-säteilytyksen jälkeen (kuvat 19 ja 20). Visual Minteq -ohjelmalla tarkasteltuna huomattiin, ettei 10 mM oksalaatti riittänyt vielä pH 11:ssa kompleksoimaan kaikkea kobolttia. Tasapainotuksen aikana pH tippui, jolloin oksalaatti muodosti kobolttin kanssa kompleksin sitoen kobolttin liuoksesta tai fotokatalyytin pinnalta itseensä. Kokeen jatkuessa oksalaatti hajosi fotokatalyyysin seurauksena, jolloin koboltti vapautui takaisin liuokseen ioneina, jotka saattoivat jälleen sorboitua fotokatalyytin pinnalle. Kuvia 19 ja 20 katsottaessa voidaan huomata, ettei alku-pH vaikuta UV-reaktori sorptiokeissa, sillä K_d -arvoissa ei ole merkittäviä eroja.



Kuva 19: ^{57}Co :n jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) 10 mM oksaalihappo liuoksessa, kun liuos oli UV-reaktorissa 6 h BiWO_4 :n kanssa. Näytteitä otettiin 1 h välein ja ensimmäistä 0 h näytettä edelsi 1 h tasapainotusaika. Koe suoritettiin kolmessa alku-pH:ssa 7 (●), 9 (▲) ja 11 (■).



Kuva 20: ^{57}Co :n jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) 10 mM oksaalihappo liuoksessa, kun liuos oli UV-reaktorissa 6 h SbBiWO_4 :n kanssa. Näytteitä otettiin 1 h välein ja ensimmäistä 0 h näytettä edelsi 1 h tasapainotusaika. Koe suoritettiin kolmessa alku-pH:ssa 7 (●), 9 (▲) ja 11 (■).

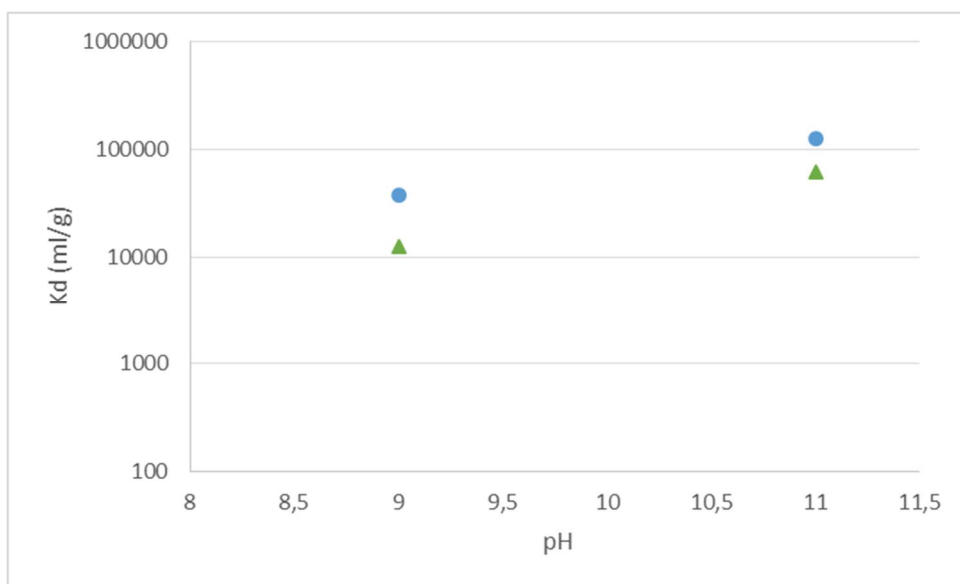
Sorptiokokeissa UV-reaktorissa oksalaattiliuoksessa (kuvat 19 ja 20) saavutetut K_d -arvot olivat kertaluokan suurempia kuin vastaavassa pimeässä tapahtuvissa sorptiokokeissa (kuva 18). EDTA:n UV-kokeisiin (kuvat 15 ja 16) verrattuna oksalaatin UV-kokeen tulokset (kuvat 19 ja 20) ovat noin kaksi kertaa pienempiä. Koska aiemmin tässä työssä tehdyissä kokeissa fotokatalyyteillä on saatu korkeimmat K_d -arvot emäksisissä olosuhteissa, oletettiin, että oksalaattiliuos Uv-reaktorisorptiokokeiden K_d -arvot olisivat olleet huomattaavasti korkeammat kuin vastaavassa EDTA-liuuskokeessa. Kuvista 19 ja 20 voidaan huomata, että SbBiWO:n saavuttamat K_d -arvot ovat kolmasosan suurempia kuin BiWO:n.

8.5. Sorptiokokeet natriumkarbonaatti-puskuriliuoksissa

Tutkitut fotokatalyytit toimivat selvästi tehokkaammin emäksisissä olosuhteissa. Ioninvaihto aiheuttaa liuosten pH:n tippumisen kokeissa usein alle 7 (liite 1). Tässä tutkimuksessa analysoitiin pystyisivätkö fotokatalyytit erottamaan enemmän kobolttia liuoksesta, jos pH ei muuttuisi kokeiden aikana. Puskuriliuoksena käytettiin $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ -liuosta. pH 11:ssä liuos sisälsi 450 ml 0,1 M Na_2CO_3 :a ja 50 ml 0,1 M NaHCO_3 :a. pH 9:ssä liuos sisälsi 50 ml 0,1 M Na_2CO_3 :a ja 450 ml 0,1 M NaHCO_3 :a.

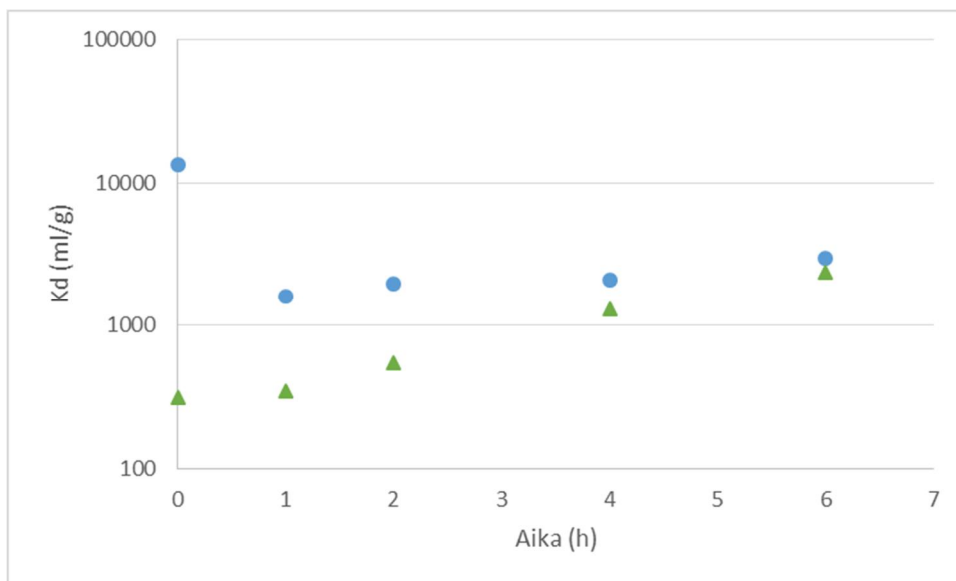
Sorptiokokeessa pimeässä puskuriliuoksessa, kun pH oli 9, ei tapahtunut merkittäviä muutoksia K_d -arvoissa BiWO:n kohdalla (kuva 21) verrattuna NaNO_3 -liuuskokeeseen, jossa alku-pH oli 9 (kuva 10). SbBiWO:n puskuriliuoksen sorptiokokeessa pimeässä (kuva 21) K_d -arvot olivat kuitenkin kolme kertaa suuremmat kuin 0,01 M NaNO_3 -liuoksessa (kuva 10). SbBiWO on happamampi kuin BiWO, siksi pH ehtii puskuroimattomissa liuoksissa laskemaan enemmän kuin pelkällä BiWO:lla. SbBiWO sorptiotehokkuus koboltille laskee pH:n tippumisen takia huomattavasti (kuvat 10 ja 24).

Ydinvoimalateollisuudessa olevissa prosesseissa ei yleensä käytetä puskuriliuoksia, joten myöskään jätevedet eivät ole puskuriliuoksia. Suuren jäteveden määrän muuttaminen puskuriliuokseksi ei olisi taloudellisesti kannattavaa. Näinollen päätettiin tehdä suurin osa tämän työn kokeista pelkässä 0,01 M NaNO_3 liuoksessa. Sorptiokokeessa pimeässä puskuriliuoksessa todettiin, että puskuriliuoksen käyttäminen ei vaikuttanut merkittävässä määrin BiWO:n tai SbBiWO:n sorptiotehokkuuteen (kuva 21). Lisäksi kokeista voidaan huomata, että pH 11:ssä K_d -arvot ovat kertaluokan suurempia kuin pH 9:ssä (kuva 21).

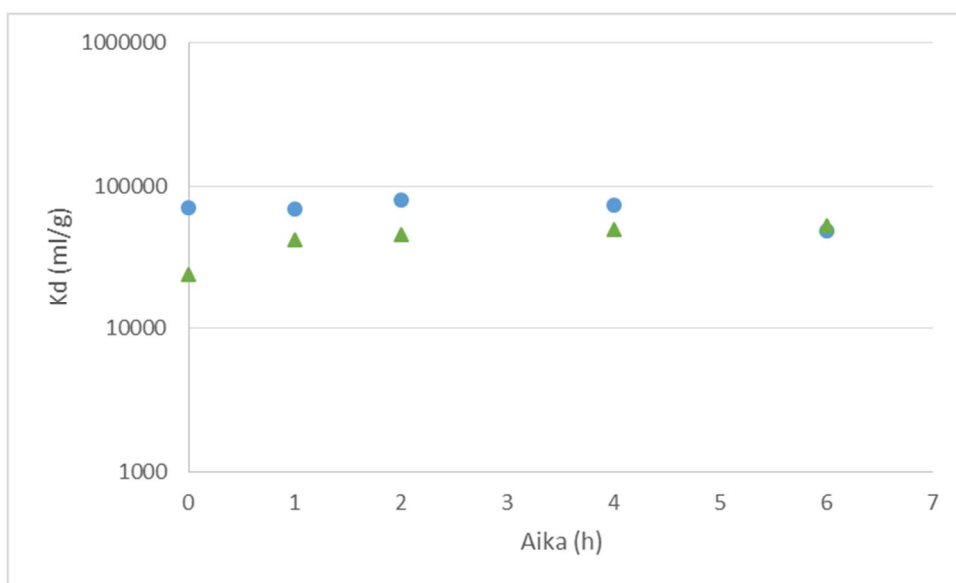


Kuva 21: ^{57}Co :n jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) puskuriliuoksessa $0,1\text{ M NaCO}_3/0,1\text{ M NaHCO}_3$, kun liuosta ravisteltiin 24 h pimeässä BiWO:n (▲) tai SbBiWO:n (●) kanssa.

UV-reaktorissa tapahtuneen sorptiokokeen tulokset puskuriliuoksessa olivat yhteneviä pimeässä tapahtuneeseen sorptiokokeen tulosten kanssa (kuvat 21, 22 ja 23). pH 11:ssa saavutettiin 6 h:n jälkeen korkeammat K_d -arvot kuin pH 9:ssä (kuva 22 ja 23). SbBiWO:n tuloksissa (pH 11) on nähtävissä K_d -arvojen kääntyvän laskuun 2 h ja 4 h näytteiden välissä. Tämä saattaa johtua mittaus- tai pipetointivirheestä, mutta on mahdollista, että SbBiWO alkaa hajota UV-reaktorissa. Kokeen alussa pH 11:ssa tapahtuu muista kokeista poikkeava K_d -arvojen pieneneminen: UV-lampun päälle laiton jälkeen BiWO-kokeen K_d -arvot laskevat ajan kuluessa (kuva 23), mikä on muiden tehtyjen kokeiden tuloksiin nähden poikkeavaa. pH 9:ssä esitasapainotusajan K_d -arvot ovat BiWO:lle suuremmat kuin 1 h:n UV-säteilytysnäytteessä (kuva 22).



Kuva 22: ^{57}Co jakaantumiskerroin ($\text{Kd}/\text{mlg}^{-1}$) $0,1 \text{ M NaCO}_3/0,1 \text{ M NaHCO}_3$, kun liuos oli UV-reaktorissa 6 h BiWO_3 :n (●) tai SbBiWO_3 :n (▲) kanssa. Näytteitä otettiin 1 h välein ja ensimmäistä 0 h näytettä edelsi 1 h tasapainotusaika. alkupH 9



Kuva 23: ^{57}Co jakaantumiskerroin ($\text{Kd}/\text{mlg}^{-1}$) $0,1 \text{ M NaCO}_3/0,1 \text{ M NaHCO}_3$, kun liuos oli UV-reaktorissa 6 h BiWO_3 :n (●) tai SbBiWO_3 :n (▲) kanssa. Näytteitä otettiin 1 h välein ja ensimmäistä 0 h näytettä edelsi 1 h tasapainotusaika. alkupH 11

8.6. Sorptiokokeet Loviisan ydinvoimalaitoksen jäteveden simulanttiliuoksessa

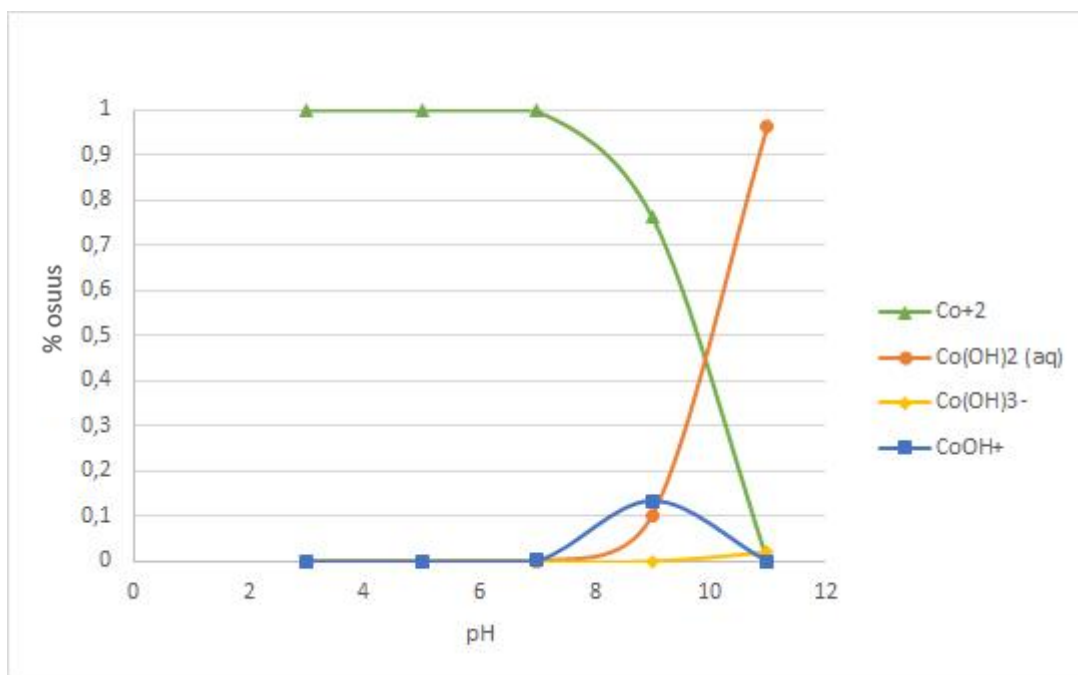
Loviisan ydinvoimalaitoksen lattiakaivoveden simulanttiliuos valmistettiin Harjula et al.^[88] tutkimuksen ohjeiden mukaisesti. Taulukossa 7 on lueteltuna simulanttiliuoksen metallien ja boorihapon pitoisuudet. Aiemmassa tutkimuksessa ei ole tarkempaa mainintaa, olivatko metallit nitraatteja vai karbonaatteja. Tässä työssä käytetty simulanttiliuos tehtiin Sigma-Aldrichin boorihaposta, CaCO_3 :sta, K_2CO_3 :sta ja NaHCO_3 :sta. Merkkiaineena käytettiin

⁵⁷Co:ä. Aiemman tutkimuksen simulanttiliuos oli pH 9:ssä. Tämän työn simulanttiliuoksen pH oli 7, mutta se säädettiin väkevällä ammoniakilla pH 9:ään.

Taulukko 7: Loviisan ydinvoimalaitoksen lattiakaivoveden simulanttiliuoksessa olevien komponenttien pitoisuudet

Komponentti	Konsentraatio (mg/l)
Na	36,8
K	7,7
Ca	0,86
H ₃ BO ₃	160

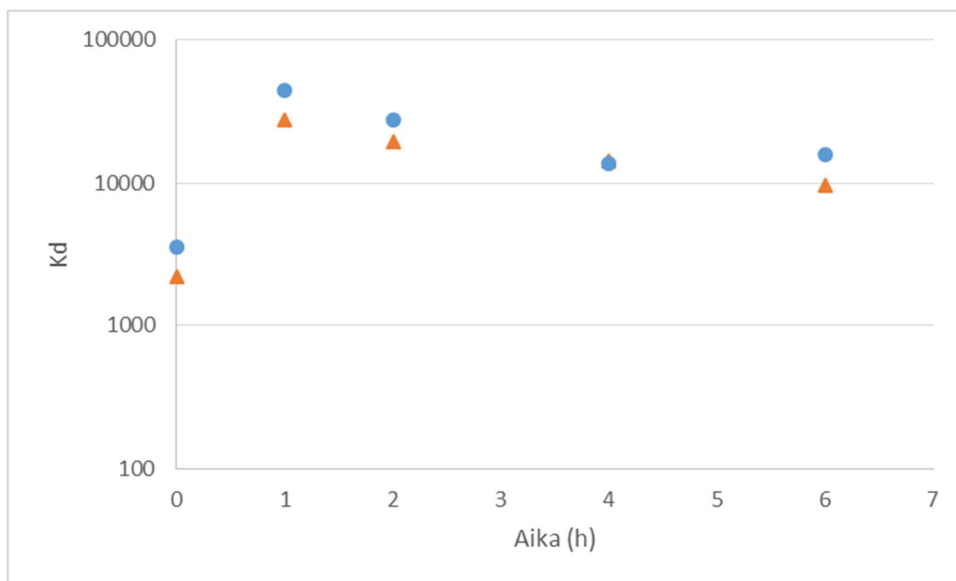
Visual Minteq -ohjelmalla tarkistettiin boorihapon vaikutus koboltin olomuotoon liuoksessa tekemällä spesiaatiokäyrät koboltin mahdollisille olomuodoille (kuva 23). Spesiaatiossa on huomioitu myös muut simulanttiliuoksessa mukana olevat metallit, Na, K ja Ca. Simulanttiliuoksen pH oli säädetty 9:än, jolloin vallitseva spesies olisi Co²⁺, jota on 76 % liuoksen koboltista. Loput 24 % olisivat koboltin hydroksikomplekseja Co(OH)₂ (aq) ja CoOH⁺. Boorihappo ei vaikuta koboltin olomuotoihin (kuva 24), sillä simulanttiliuoksen spesiaatiokäyrät ovat suunnilleen samanlaisia kuin 0,01 M NaNO₃-liuoksen spesiaatiokäyrät koboltille (kuva 9).



Kuva 24: Visual Minteq- ohjelmalla laskettu koboltin spesiaatio pH-alueella 3-11, 0,01 M NaNO₃-liuoksessa, jossa oli 20 μM Co(NO₃)₂:a, 160mg /l H₃BO₃:a, 36,8 mg/l Na⁺:a, 7,7 mg/l K⁺:a ja 0,86 mg/l Ca²⁺:a.

Simulanttiliuoksen pimeässä teohtuvan sorptiokokeen pH oli alussa 9,4 ja se pysyi muuttumattomana koko kokeen ajan. Rinnakkaisista näytteistä lasketut keskiarvot olivat BiWO:lle 19100 ± 300 ml/g ja SbBiWO:lle 36800 ± 700 ml/g. Verratessa näitä tuloksia vastaavaan NaNO_3 -liuoskokeen tuloksiin (kuva 10) saavutetut K_d -arvot ovat BiWO:lla 1,5 kertaiset ja SbBiWOlla lähes kolminkertaiset. Simulanttiliuoksen korkeammat K_d -arvot saattavat johtuvat siitä, että pH ei laske kokeen aikana alle 9, kun taas NaNO_3 -kokeessa pH:t olivat laskeneet 4-5:en kokeen lopussa (liite 1).

Simulanttiliuoksen UV-reaktorissa tapahtuva sorptiokoe tehtiin pH 9:ssä. BiWO- ja SbBiWO-kokeissa esitasapainotusajan ja 1 h:n UV-säteilytyksen jälkeen tulokset olivat yhteneviä aiemmin tässä työssä tehtyjen kokeiden kanssa (kuva 25). 2h:n UV-säteilytyksen jälkeen K_d -arvot laskevat. Aiemmin tehdyissä kokeissa ainoastaan BiWO:n pH 11 NaNO_3 -liuoksen UV-reaktorissa tehdyssä sorptiokokeessa on nähtävillä samanlainen tulos (kuva 12).



Kuva 25: ^{57}Co :n jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}), liuoksessa, jossa oli $20 \mu\text{M Co}(\text{NO}_3)_2$, $160 \text{ mg/l H}_3\text{BO}_3$, $36,8 \text{ mg/l Na}^+$, $7,7 \text{ mg/l K}^+$ ja $0,86 \text{ mg/l Ca}^{2+}$, kun liuos oli UV-reaktorissa 6 h BiWO:n (\blacktriangle) tai SbBiWO:n (\bullet) kanssa. Näytteitä otettiin 1 h välein ja ensimmäistä 0 h näytettä edelsi 1 h tasapainotusaika. pH 9

8.7. Sorptiokokeet kahden ydinvoimalaitoksen jätevedessä

Suomalaisesta ydinvoimalaitoksesta peräisin oleva jätevesiliuos oli Loviisasta. Siitä käytetään tässä työssä nimitystä Lo-liuos ja sen pH oli 1,3. Tutkittavat fotokatalyytit eivät ole aiemmissa kokeissa osoittautuneet tehokkaiksi erottamaan kobolttia happamissa olosuhteissa. Taulukossa 8 on Lo-liuoksesta tutkimuksen alussa gammaspektrometrisesti

tehty aktiivisuusmittaus. Aktiivisuutta on Lo-liuoksessa melkein kymmenen kertaa enemmän (132 Bq/ml) kuin aiemmin tässä työssä tehdyissä kokeissa.

Taulukko 8: Loviisan ydinvoimalaitokselta peräisin olevan jäteliuoksenn gammaspektometrisesti tehdyn aktiivisuusmittauksen tulokset.

Nuklidi	Aktiivisuus Bq/ml	Epävarmuus ΔA Bq/ml
^{60}Co	132,3	0,7
^{58}Co	22,2	0,2
^{54}Mn	21,8	0,2
^{124}Sb	10,6	0,1
^{125}Sb	4,8	0,1

Lo-liuoksen pH säädettiin emäksiseksi 3 M NaOH:lla. Säädetyn liuoksen pH oli 12. Silloin liuoksen väri oli oranssikellertävä ja astian pohjalle oli muodostunut tumman ruskea sakka. Lo-liuoksen oletetaan sisältäneen rautaa, joka saostui hydroksidina pH:n muuttuessa emäksiseksi. Syntynyt sakka suodatettiin ja liuoksesta mitattiin aktiivisuus. ^{60}Co :tä oli liuoksessa jäljellä enää 1,22 Bq/ml, joten koboltti oli keraaostunut raudan kanssa pH:n muuttuessa emäksiseksi.

UV-reaktorissa tapahtuva sorptiokoe tehtiin Lo-liuokselle ilman pH:n säätämistä. Tutkittiin, vähenisikö liuoksen aktiivisuus kokeen aikana. UV-kokeen edetessä liuoksen väri muuttui hiukan rusehtavaksi ja fotokatalyyttien väri muuttui tumman ruskeaksi. Näytteille tehtiin gammaspektometriset aktiivisuusmittaukset. Taulukossa 9 on tulokset esitasapainotusajalle (0 h) ja 24 h:n UV-säteilytysnäytteelle sekä prosentuaalinen osuus, kuinka paljon eri radionuklidien aktiivisuuksista saatiin poistettua liuoksesta. Kokeessa otettiin näytteet myös 2, 4 ja 6 h kohdalla ja niistä saadut tulokset on taulukoituna liitteessä 3.

Taulukko 9: Loviisan ydinvoimalaitokselta peräisin olevan jäteliuoksen UV-reaktorissa tapahtuneen sorptiokokeen gammaspektometrisesti tehdyn aktiivisuusmittauksen tulokset esitasapainotusajalle (0 h) ja 24 h UV-säteilytys näytteelle. Lisäksi laskettuna prosentuaalinen osuus, kuinka paljon eri radionuklidien aktiivisuuksista saatiin poistettua liuoksesta.

BiWO	0h		24h		
Nuklidi	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	Epävarmuus ΔA Bq/ml	
^{60}Co	129,1	0,8	117,5	0,8	11,2 %
^{58}Co	17,1	0,2	15,4	0,2	30,6 %
^{54}Mn	20,3	0,2	18,6	0,2	14,5 %
^{124}Sb	7,5	0,1	7,0	0,1	34,2 %
^{125}Sb	4,4	0,1	4,1	0,1	12,1 %

SbBiWO	0h		24h		
Nuklidi	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	Epävarmuus ΔA Bq/ml	
^{60}Co	127,6	0,9	127,1	0,9	3,9 %
^{58}Co	16,3	0,3	16,6	0,3	25,4 %
^{54}Mn	20,6	0,3	20,4	0,3	6,5 %
^{124}Sb	7,5	0,2	7,5	0,1	29,0 %
^{125}Sb	4,3	0,2	4,7	0,2	1,6 %

Happamista olosuhteista huolimatta fotokatalyytti BiWO pystyi erottamaan vähäisen määrän liuoksessa olleesta koboltista (taulukko 9). BiWO:n tuloksista voidaan huomata, että osa antimonista ja mangaanista on myös poistunut liuoksesta kokeen aikana.

SbBiWO:lla liuoksesta erotettujen radionuklidien prosentuaalinen osuus on pienempi kuin BiWO:n (taulukko 9). Tämä oli oletettavaa, koska aiemmissa kokeissa on huomattu pH:n vaikuttavan SbBiWO:n toimintaan huomattavasti enemmän kuin BiWO:n. SbBiWO:n tuloksista voidaan huomata, että osa antimonista ja mangaanista on myös poistunut liuoksesta kokeen aikana, kuitenkin pienemmissä määrin kuin BiWO-kokeessa.

Toinen tutkimuksessa ollut ydinvoimalaitoksen jätevesiliuos oli peräisin ulkomailta ja siitä käytetään tässä työssä nimitystä X_f . Taulukossa 10 on X_f -liuoksen radionuklidien aktiivisuudet tutkimuksen alussa. X_f -liuoksen ^{60}Co :n aktiivisuus on alle 2 Bq/ml eli liuoksessa on huomattavasti pienempi ^{60}Co :n aktiivisuus kuin Lo-liuoksessa tai aiemmin tässä työssä tehdyissä kokeissa. Ydinvoimalaitoksen omana toiveena olisi, että jäteliuoksessa koboltin aktiivisuus olisi viimeisen käsittelyvaiheen jälkeen alle 0,002 Bq/ml. Liuoksen pH oli alussa 8,4.

Taulukko 10: X_f -liuoksen gammaspektometrisesti tehdyn aktiivisuusmittauksen tulokset.

Nuklidi	Aktiivisuus Bq/ml	Epävarmuus ΔA Bq/ml
^{60}Co	2,198	0,014
^{58}Co	0,006	0,001
^{125}Sb	0,642	0,007
^{137}Cs	0,021	0,002

X_f -liuos vaahtosi erittäin paljon UV-reaktorissa, joten sille koetettiin tehdä aktiivihilisuodatus Sigma Aldrichin Norit Row Supralla (0,30–0,85 mm). Suodatuksen jälkeen X_f -liuoksessa oli jäljellä $0,82 \pm 0,01$ Bq/ml ^{60}Co :tä. Liuos vaahtosi edelleen UV-reaktorissa. Päädyttiin muuttamaan X_f -liuoksen UV-kokeen järjestelyjä. UV-reaktoriin laitettiin 40 ml X_f -liuosta ja $80,0 \pm 0,5$ mg fotokatalyyttiä. Kokeesta otettiin esitasapainotusnäyte ja 24 h tunnin UV-valotusnäyte. Otetut 5 ml:n näytteet laitettiin gammaseptrometriseen aktiivisuusmittaukseen ja sieltä saadut tulokset ovat taulukossa 11.

Taulukko 11: X_f -liuoksen UV-reaktorissa tapahtuneen sorptiokokeen gammaspektometrisesti tehdyn aktiivisuusmittauksen tulokset esitasapainotusajalle (0 h) ja 24 h UV-säteilytys näytteelle. Lisäksi laskettuna prosentuaalinen osuus, kuinka paljon eri radionuklidien aktiivisuuksista saatiin poistettua liuoksesta.

Nuklidi	BiWO 0h		BiWO 24h	
	Aktiivisuus Bq/ml	Epävarmuus ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	Epävarmuus ΔA Bq/ml
^{60}Co	2,126	0,016	2,060	0,016
^{58}Co	-	-	0,007	0,002
^{125}Sb	0,512	0,007	0,569	0,007
^{137}Cs	0,028	0,003	0,030	0,003

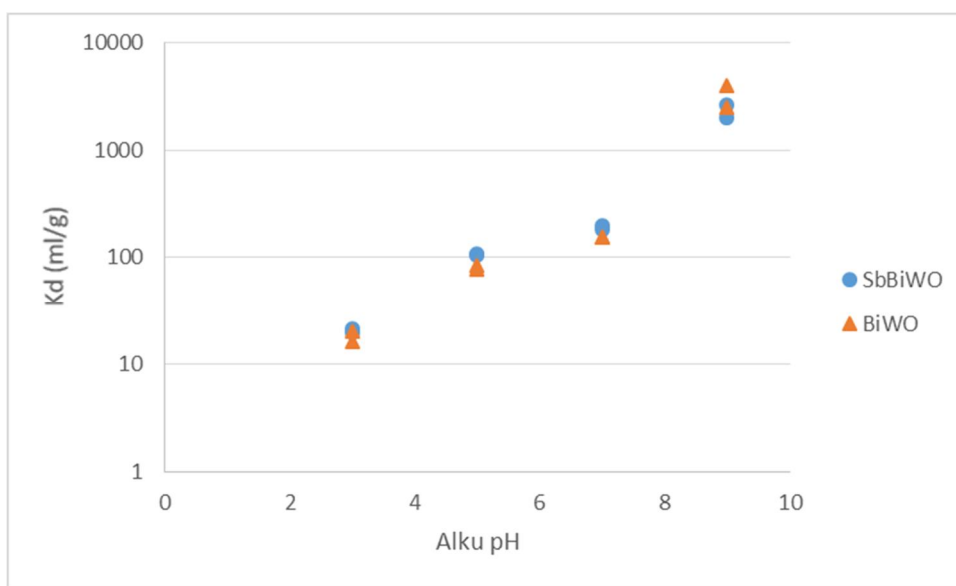
Nuklidi	SbBiWO 0h		SbBiWO 24h	
	Aktiivisuus Bq/ml	Epävarmuus ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	Epävarmuus ΔA Bq/ml
^{60}Co	2,205	0,016	1,736	0,013
^{58}Co	-	-	0,012	0,002
^{125}Sb	0,498	0,008	0,642	0,007
^{137}Cs	-	-	0,029	0,003

24 h:n kuluttua, kokeen lopussa, liuos oli muuttanut väriään hiukan kellertävämmäksi. Esitasapainotusajan jälkeen ei ollut nähtävissä värimuutosta liuoksessa. Taulukosta 8 voidaan huomata, että SbBiWO poisti enemmän kobolttia liuoksesta kuin BiWO. SbBiWO

poisti 21 % ^{60}Co :stä. Koko kokeen aikana pH oli yli 9. Liuoksessa olleiden antimonin ja cesiumin aktiivisuudet eivät muuttuneet kokeen aikana.

8.8. Sorptiokokeet rautaliuoksessa

Oletettiin, että Lo-liuos ja mahdollisesti myös X_f -liuos sisälsivät inaktiivista rautaa. Tutkittiin, miten tulokset eroaisivat tehdystä 0,01 M NaNO_3 -liuoksen pimeässä tapahtuvasta sorptiokokeesta, jos liuoksessa olisi kaksinkertainen määrä rautaa kobolttiin verrattuna.



Kuva 26: ^{57}Co jakaantumiskerroin (K_d/mlg^{-1}) 0,01 M NaNO_3 liuoksessa +20 μM $\text{Co}(\text{NO}_3)$ ja 40 μM $\text{Fe}(\text{NO}_3)$, kun liuosta ravisteltiin 24 h pimeässä BiWO:n (\blacktriangle) tai SbBiWO:n (\bullet) kanssa, pH 3-9

Verratessa kuvia 26 ja 10 voidaan huomata, että K_d -arvot ovat melkein kertaluokan pienemmät liuoksen sisältäessä rautaa (pH 9). Rautakokeessa pH on laskenut lähes yhtä paljon kuin pelkässä NaNO_3 -kokeessa. Näinollen on oletettavaa, että kummassakin kokeessa on syntynyt ioninvaihdon tuloksena lähes yhtä paljon H^+ -ioneja. Tulosten perusteella voidaan sanoa, että liuoksessa oleva rauta vähentää fotokatalyyttien sorptiotehokkuuksia koboltille (kuva 26).

9. Yhteenveto ja johtopäätökset

Tässä työssä tutkittiin tunnetun fotokatalyytin Bi_2WO_6 :n ja uuden antimonilla dopatun $\text{Sb}_x\text{Bi}_{2-x}\text{WO}_6$:n sorptiotehokkuuksia koboltille. Kumpikin fotokatalyytti osoitti hyviä sorptio-ominaisuuksia koboltille 0,01 M NaNO_3 -liuoksessa, kun $\text{pH} > 9$. Lisäksi kokeet osoittivat epäsuorasti, että niillä oli hyviä fotokatalyyttisiä ominaisuuksia 40 μM EDTA- ja 10 mM oksalaattiliuoksissa. SbBiWO_6 :lla saavutettiin korkeammat K_d -arvot kuin BiWO_6 :lla ^{57}Co -merkkiaineelle lähes kaikissa tehdyissä kokeissa. SbBiWO_6 oli huomattavasti happamampi kuin BiWO_6 ja pH :lla oli merkittävä vaikutus fotokatalyyttien toimivuuteen.

EDTA- ja oksalaatti liuosten pimeässä tapahtuvia sorptiokokeita verrattiin niiden UV-reaktori sorptiokokeisiin, jolloin materiaalien fotokatalyyttisen aktiivisuuden arvioiminen oli mahdollista. K_d -arvot olivat alle 800 ml/g kaikissa tehdyissä sorptiokokeisiin pimeässä (pH 3-11). UV-reaktori sorptiokokeissa saavutettiin oksalaatti liuoksessa kaksinkertaisia ja EDTA-liuos kokeissa monta kerta luokkaa suurempia K_d -arvoja kuin niiden sorptiokokeissa pimeässä. Lisäksi oksalaattikokeissa liuosten pH :t nousivat eivätkä laskeneet kuten NaNO_3 - ja EDTA-liuoksen sorptiokokeissa. Tulokset osoittavat kelaattien hajoavan UV-säteilytyksen aikana. Saavutetut sorptiotehokkuudet olivat kuitenkin odotettua pienemmät erityisesti oksalaattikokeissa. Oksalaattikokeissa saavutettiin pienempiä K_d -arvoja kuin EDTA-liuoksen sorptiokokeissa. Näinollen saattaa olla, että fotokatalyytit tarvitsevat enemmän aikaa hajottaakseen oksalaatin tai mahdolliset syntyneet hajoamistuotteet vaikuttavat fotokatalyytin toimivuuteen.

Testattaessa fotokatalyyttien sorptiotehokkuutta koboltille ydinvoimalaitosten jätevesissä tulokset olivat heikkoja eli K_d -arvot olivat pieniä. Sorptiota oli havaittavissa, mutta liuosten koboltista saatiin erotettua vain alle 21 %. Saavutettu tulos ei ole riittävä jätevesien puhdistuksessa, kun tavoitteena olisi saada yli 90 % koboltista pois liuksesta.. Peruskokeisiin (NaNO_3 -, EDTA- ja oksalaattiliuosten sorptiokokeet) verrattuna ydinvoimalaitosten jätevedet sisältävät paljon enemmän erilaisia komponentteja. Jätevesissä on monia fotokatalyyttiseen sorptiotehokkuuteen vaikuttavia tekijöitä, joita ei ole osattu ottaa huomioon peruskokeissa. Lo-liuos sisälsi todennäköisesti paljon inaktiivista rautaa, jonka vaikutusta koboltin käyttäytymiseen liuoksessa ja fotokatalyytteihin ei tiedetä tarkasti. Tehdyn alustavan rautakokeen perusteella pystytään sanomaan, että rautaionit haittaavat tutkimuksen katalyyttien fotokatalyyttisiä ominaisuuksia.

Ydinvoimalaitoksen lattiakaivovesisimulanttiliuoksen tulokset erosivat merkittävästi 0,01 M NaNO_3 -liuoksen tuloksista. NaNO_3 -sorptiokokeessa saavutettiin hyviä tuloksia: $K_d > 1 \cdot 10^4$ emäksisissä olosuhteissa. Simulanttiliuoksessa K_d -arvot lähtivät laskemaan 1 h UV-säteilytyksen jälkeen. Se oli poikkeavaa muihin kokeisiin verrattuna. Ainoastaan BiWO:n UV-reaktori sorptiokokeen 0,01 M NaNO_3 -liuoksessa (pH 11) saadut tulokset olivat samankaltaisia kuin simulanttiliuoskokeen tulokset. Nämä olivat viimeiseksi tehtyt kokeet tässä työssä, joten on mahdollista, että tulosten ero muihin kokeisiin nähden johtuu fotokatalyyttien hajoamisesta. Tulevissa tutkimuksissa tulisi tarkistaa alkavatko syntetisoidut fotokatalyytit hajota itsekseen ajan kanssa.

Tulevissa tutkimuksissa synteesiä tulisi kehittää mahdollisimman yhdenmukaiseksi automatisoimalla synteesin eri vaiheita. On myös tärkeää tutkia, etteivät synteesin eroavaisuudet vaikuta samoissa olosuhteissa tehtyjen kokeiden tuloksiin. Parhaimpana pidetyn kaupallisen fotokatalyytin P-25:n eri valmistuserissä on huomattu olevan isojakin eroja TiO_2 :n kidemuotojen välillä^[45].

Tässä pro gradu -työssä on esitelty alustavia tutkimuksia BiWO:n ja SbBiWO:n käytöstä ydinvoimaloiden jätevesien puhdistuksessa. Niillä haetaan tutkimussuuntaa, joita voitaisiin tulevissa tutkimuksissa käyttää. Jatkossa kannattaa alussa keskittyä BiWO:n ja SbBiWO:n fotokatalyyttisten ominaisuuksien tutkimisiin ja jättää sorptiotehokkuuden tutkimus vähemmälle. Tarvetta olisi tutkia myös UV-reaktorin ja mahdollisten ligandinmuodostajien hajoamistuotteiden vaikutusta fotokatalyytteihin. UV-reaktorissa tapahtuvien sorptiokokeita tulisi tehdä ilman välinäytteiden ottoa. Silloin UV-reaktorissa olevan seoksen fotokatalyytin ja liuoksen suhde on varmasti vakio. Liuosten pH:n säätöä varten tulisi selvittää, millä kemikaaleilla/aineilla ydinvoimalaitokset säätelevät jätevesiensä ja primääripiirin veden pH:ta. Inaktiivisten kokeiden näytteillä voitaisiin tutkia FeSEM:illa ja XRD:lla, onko fotokatalyytti muuttunut UV-reaktori sorptiokokeen aikana. Korkean erotuskyvyn nestekromatografilla (HPLC) voidaan inaktiivisissa kokeissa tutkia esim. kuinka suurin osa liuoksen sisältämästä EDTA:sta on hajonnut. Sillä saataisiin tarkempaa tietoa tutkittujen katalyyttien fotokatalyyttisistä tehokkuuksista.

Yllä mainitut asiat tulisi tutkia, jolloin pystyttäisiin paremmin tulkitsemaan mm. tästä työstä saatua informaatiota. Uusien tutkimusten jälkeen voidaan todeta, onko fotokatalyyttien

sorptiotehokkuus tarpeeksi suuri ydinvoimateollisuuden puhdistusprosesseihin. Jatkossa tutkitaan, millä keinoilla BiWO:a voitaisiin muokata entistä tehokkaammaksi fotokatalyytiksi, jotta sitä voitaisiin käyttää osana ydinvoimateollisuuden puhdistusprosesseissa. Fotokatalyytti, jonka pintaan kiinnittyy metalli-ioneja, tukkien ja estäen sen fotokatalyyttiset ominaisuudet, ei soveltuisi ydinvoimalaitosten jätevesien puhdistukseen. Jos tulevissa tutkimuksissa pystytään osoittamaan, että BiWO ja SbBiWO ovat tehokkaita fotokatalyyttejä ja yli 90 % liuoksen koboltista saadan erotultua, ne voisivat olla osa erittäin tehokasta ydinvoimalaitoksien jätevesien puhdistusjärjestelmää.

1. Lin CC. A review of corrosion product transport and radiation field buildup in boiling water reactors. *Prog Nuclear Energy*. 2009;51(2):207-24.
2. Tsai T-, Lin T-, Su T-, Wen T-, Men L-, Lin C-. Chemical and radiochemical analysis of corrosion products on BWR fuel surfaces. *J Radioanal Nucl*. 2013;295(1):289-96.
3. Mirza NM, Rafique M, Mirza SM, Javed Hyder M. Simulation of corrosion product activity for nonlinearly rising corrosion on inner surfaces of primary coolant pipes of a typical PWR under flow rate transients. *Applied Radiation and Isotopes*. 2005;62(5):681-92.
4. Mirza NM, Rafique M, Hyder MJ, Mirza SM. Computer simulation of corrosion product activity in primary coolants of a typical PWR under flow rate transients and linearly accelerating corrosion. *Ann Nucl Energy*. 2003;30(7):831-51.
5. Deeba F, Mirza AM, Mirza NM. Modeling and simulation of corrosion product activity in pressurized water reactors under power perturbations. *Ann Nucl Energy*. 1999;26(7):561-78.
6. Pashchenko A. FENDL/A-2.0, nuclear activation cross section data library for fusion applications. FENDL/A-2.0: Neutron Activation Cross-Section Data Library for Fusion Applications. 1997.
7. Padma S, Veena SN, Rufus AL, Sathyaseelan VS, Velmurugan S, Narasimhan SV. Corrosion of carbon steel and Monel-400 in EDTA based steam generator cleaning formulations. *Werkst Korros*. 2001;52(10):771-80.
8. Lalleman S, Bertrand M, Plasari E. Physical simulation of precipitation of radioactive element oxalates by using the harmless neodymium oxalate for studying the agglomeration phenomena. *J Cryst Growth*. 2012;342(1):42-9.
9. Oviedo C, Rodríguez J. EDTA: The chelating agent under environmental scrutiny. *Quimica Nova*. 2003;26(6):901-5.
10. Means JL, Crerar DA, Duguid JO. Migration of radioactive wastes: radionuclide mobilization by complexing agents. *Science*. 1978;200(4349):1477-81.
11. Seshadri H, Chitra S, Paramasivan K, Sinha PK. Photocatalytic degradation of liquid waste containing EDTA. *Desalination*. 2008;232(1-3):139-44.
12. Pátzay G, Weiser L, Feil F, Patek G. Modification of the radioactive wastewater treatment technology in the Hungarian PWR. *Desalination*. 2013;321:72-6.
13. Ketusky E. Enhanced Chemical Cleaning: A New Process for Chemically Cleaning Savannah River Waste Tanks. *Wm* 2009. 2009.
14. Kinnunen P, ANTIOXI Decontamination techniques for activity removal in nuclear environments. Rep. No. VTT-R-00299-08 (Valtion Teknillinen Tutkimuskeskus, Espoo, 2008).
15. Quici N, Morgada ME, Piperata G, Babay P, Gettar RT, Litter MI. Oxalic acid destruction at high concentrations by combined heterogeneous photocatalysis and photo-Fenton processes. *Catalysis Today*. 2005;101(3-4):253-60.

16. Pátzay G, Weiser L, Feil F, Schunk J, Patek G. Radioactive wastewater treatment using selective ion exchangers. *Periodica Polytechnica: Chemical Engineering*. 2009;53(2):67-9.
17. Shao D, Wang X, Fan Q. Photocatalytic reduction of Cr(VI) to Cr(III) in solution containing ZnO or ZSM-5 zeolite using oxalate as model organic compound in environment. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009;117(1-2):243-8.
18. Competition studies of the hydroxyl radical reactions in some γ -ray irradiated aqueous solutions at different pH values. *J Phys Chem*. 1967;71(8):2390-5
19. Baja B, Varga K, Szabó NA, Németh Z, Kádár P, Oravetz D ym. Long-term trends in the corrosion state and surface properties of the stainless steel tubes of steam generators decontaminated chemically in VVER-type nuclear reactors. *Corros Sci*. 2009;51(12):2831-9.
20. Szabó A, Varga K, Németh Z, Radó K, Oravetz D, Makó KE ym. Effect of a chemical decontamination procedure on the corrosion state of the heat exchanger tubes of steam generators. *Corros Sci*. 2006;48(9):2727-49.
21. Stiepani C. Full System Decontamination (FSD) prior to decommissioning. Anonymous . *Proceedings of the International Conference on Radioactive Waste Management and Environmental Remediation, ICEM*; 2011, 157-164.
22. Legube B, Karpel Vel Leitner N. Catalytic ozonation: A promising advanced oxidation technology for water treatment. *Catalysis Today*. 1999;53(1):61-72.
23. Collins R.N, Kinsela AS. The aqueous phase speciation and chemistry of cobalt in terrestrial environments. *Chemosphere*. 2010;79(8):763-71.
24. Griffith J. The residual paramagnetism and nuclear magnetic resonance spectra of cobaltic complexes. *Transactions of the Faraday Society*. 1957;53:601-6.
25. Mudsainiyan RK, Chawla SK. Synthesis, characterizations, crystal structure determination of μ_6 coordinated complex of co (III) with EDTA and its thermal properties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2015;606(1):237-45.
26. Sohn J. Recovery of Cobalt in Sulfuric Acid Leaching Solution Using Oxalic Acid. *Geosystem Engineering*. 2006;9(3):81-6.
27. Erdemoglu M. Effects of heavy metals and oxalate on the zeta potential of magnetite. *Journal of Colloid & Interface Science*. 2006;300(2):795-804.
28. Teichner SJ. The origins of photocatalysis. *Journal of Porous Materials*. 2008;15(3):311-4.
29. Parmon VN. Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology. *Catalysis Today*. 1997;39(3):137-44.
30. Sun Y, Wang D, Bai S, Jia J, Qin Y, Jin J ym. Study of non-thermal plasma-assisted catalysis for CO oxidation. *Speciality Petrochemicals*. 2011;28(4):27-31
31. Palmisano G, Augugliaro V, Pagliaro M, Palmisano L. Photocatalysis: A promising route for 21st century organic chemistry. *Chemical Communications*. 2007(33):3425-37.
32. Chang JS, Urashima K. Concurrent treatment of chemical and biological contaminants in water by a pulsed arc electrohydraulic discharge. *NATO Security through Science Series A: Chemistry and Biology*. 2008:87-97

33. Gaya UI. Heterogeneous Photocatalysis Using Inorganic Semiconductor Solids. . Springer Netherlands: Dordrecht; 2014.
34. Bauer R, Waldner G, Fallmann H, Hager S, Klare M, Krutzler T ym. The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - Novel developments. *Catalysis Today*. 1999;53(1):131-44.
35. Ghiselli G, Jardim WF, Litter MI, Mansilla HD. Destruction of EDTA using Fenton and photo-Fenton-like reactions under UV-A irradiation. *J Photochem Photobiol A*. 2004;167(1):59-67.
36. Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis. *J Photochem Photobiol A*. 1997;108(1):1-35.
37. Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, Bahnemann DW. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem Rev*. 1995;95(1):69-96.
38. Litter MI. Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*. 1999;23(2-3):89-114.
39. Wei F, Zeng H, Cui P, Peng S, Cheng T. Various TiO₂ microcrystals: Controlled synthesis and enhanced photocatalytic activities. *Chem Eng J*. 2008;144(1):119-23.
40. Fujishima A, Rao TN, Tryk DA. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 2000;1(1):1-21.
41. Asahi R, Morikawa T, Ohwaki T, Aoki K, Taga Y. Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides. *Science*. 2001;293(5528):269-71.
42. Upadhy S, Ollis DF. Simple photocatalysis model for photoefficiency enhancement via controlled, periodic illumination. *J Phys Chem B*. 1997;101(14):2625-31.
43. Mano T, Nishimoto S, Kameshima Y, Miyake M. Water treatment efficacy of various metal oxide semiconductors for photocatalytic ozonation under UV and visible light irradiation. *Chem Eng J*. 2015;264:221-9.
44. Babay PA, Emilio CA, Ferreyra RE, Gautier EA, Gettar RT, Litter MI. Kinetics and mechanisms of EDTA photocatalytic degradation with TiO₂ under different experimental conditions. *International Journal of Photoenergy*. 2001;3(4):193-9.
45. Ohtani B, Prieto-Mahaney OO, Li D, Abe R. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test. *J Photochem Photobiol A*. 2010;216(2-3):179-82.
46. Orge CA, Pereira MFR, Faria JL. Photocatalytic ozonation of model aqueous solutions of oxalic and oxamic acids. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2015;174-175:113-9.
47. Rekab K, Lepeytre C, Goettmann F, Dunand M, Guillard C, Herrmann J-. Degradation of a cobalt(II)-EDTA complex by photocatalysis and H₂O₂/UV-C. Application to nuclear wastes containing ⁶⁰Co. *J Radioanal Nucl*. 2014.
48. Granados F, Bertin V, Bulbulian S, Solache-Ríos M. ⁶⁰Co aqueous speciation and pH effect on the adsorption behavior on inorganic materials. *Applied Radiation and Isotopes*. 2006;64(3):291-7.
49. Zhang S, Niu H, Guo Z, Chen Z, Wang H, Xu J. Impact of environmental conditions on the sorption behavior of radiocobalt in TiO₂/eggshell suspensions. *J Radioanal Nucl*. 2011;289(2):479-87.

50. Zaki AA, El-Gendy NA. Removal of metal ions from wastewater using EB irradiation in combination with HA/TiO₂/UV treatment. *J Hazard Mater.* 2014;271:275-82.
51. He Z, Xu X, Song S, Xie L, Tu J, Chen J ym. A visible light-driven titanium dioxide photocatalyst codoped with lanthanum and iodine: An application in the degradation of oxalic acid. *Journal of Physical Chemistry C.* 2008;112(42):16431-7.
52. Song XC, Zheng YF, Ma R, Zhang YY, Yin HY. Photocatalytic activities of Mo-doped Bi₂WO₆ three-dimensional hierarchical microspheres. *J Hazard Mater.* 2011;192(1):186-91.
53. Ju Y. Synthesis of surface sulfated BiWO₆ with enhanced photocatalytic performance. *Journal Of Environmental Sciences-China.* 2012;24(12):2180-China,.
54. Zhang L, Wang W, Zhou L, Xu H. Bi₂WO₆ Nano- And microstructures: Shape control and associated visible-light-driven photocatalytic activities. *Small.* 2007;3(9):1618-25.
55. Fu H, Pan C, Yao W, Zhu Y. Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆. *J Phys Chem B.* 2005;109(47):22432-9.
56. Fu Y, Chang C, Chen P, Chu X, Zhu L. Enhanced photocatalytic performance of boron doped Bi₂WO₆ nanosheets under simulated solar light irradiation. *J Hazard Mater.* 2013;254-255(1):185-92.
57. He D, Wang L, Li H, Yan T, Wang D, Xie T. Self-assembled 3D hierarchical clew-like Bi₂WO₆ microspheres: Synthesis, photo-induced charges transfer properties, and photocatalytic activities. *CrystEngComm.* 2011;13(12):4053-9.
58. Zhang L, Wong K-, Chen Z, Yu JC, Zhao J, Hu C ym. AgBr-Ag-Bi₂WO₆ nanojunction system: A novel and efficient photocatalyst with double visible-light active components. *Applied Catalysis A: General.* 2009;363(1-2):221-9.
59. Yu J, Xiong J, Cheng B, Yu Y, Wang J. Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ powders. *Journal of Solid State Chemistry.* 2005;178(6):1968-72.
60. He D, Wang L, Xu D, Zhai J, Wang D, Xie T. Investigation of photocatalytic activities over Bi₂WO₆/ZnWO₄ composite under UV light and its photoinduced charge transfer properties. *ACS Applied Materials and Interfaces.* 2011;3(8):3167-71.
61. Fu H, Zhang L, Yao W, Zhu Y. Photocatalytic properties of nanosized Bi₂WO₆ catalysts synthesized via a hydrothermal process. *Applied Catalysis B: Environmental.* 2006;66(1-2):100-10.
62. Xu X, Ge Y, Li B, Fan F, Wang F. Shape evolution of Eu-doped Bi₂WO₆ and their photocatalytic properties. *Mater Res Bull.* 2014;59:329-36.
63. Kowalczyk M. Modern hybrid sorbents - New ways of heavy metal removal from waters. *Chemical Engineering & Processing, August, 2013, Vol 70, p 55(11).* 2013;70:55.
64. Taylor-Pashow K. Advances in Inorganic and Hybrid Ion Exchangers. *Solvent Extraction & Ion Exchange.* 2013;31(2):122-70.
65. El-Latif M. Kinetics study and thermodynamic behavior for removing cesium, cobalt and nickel ions from aqueous solution using nano-zirconium vanadate ion exchanger. *Desalination, April 15, 2011, Vol 271(1-3), p 41(14).* 2011;271(1):41-3),.
66. A. Clearfield, *Inorganic ion exchange materials*, Boca Raton, Fla.: CRC Press, 1982.

67. Malinen LK, Koivula R, Harjula R. Sorption of radiocobalt and its EDTA complex on titanium antimonates. *J Hazard Mater.* 2009;172(2-3):875-9.
68. Semelová M, John J, Šebesta F, Harjula R, Paajanen A. Separation of radiocobalt from NPP evaporator concentrate. *Czechoslovak Journal of Physics.* 2006;56(SUPPL. 4):D617-22.
69. Harjula R, Lehto J, Paajanen A, Tusa E, Yarnell P. Use inorganic ion exchange materials as precoat filters for nuclear waste effluent treatment. *React Funct Polym.* 2004;60(1-3):85-95.
70. Nishad PA, Bhaskarapillai A, Velmurugan S, Narasimhan SV. Cobalt (II) imprinted chitosan for selective removal of cobalt during nuclear reactor decontamination. *Carbohydr Polym.* 2012;87(4):2690-6.
71. Repo E, Malinen L, Koivula R, Harjula R, Sillanpää M. Capture of Co(II) from its aqueous EDTA-chelate by DTPA-modified silica gel and chitosan. *J Hazard Mater.* 2011;187(1-3):122-32.
72. Lehto J, Leinonen H, Harjula R. Granular titanate ion exchangers and method for preparation thereof. . 1995.
73. Harjula R, Kelokaski M, Leinonen H. Sorption of radiocobalt and other activation product radionuclides on titanium oxide material CoTreat®. *Radiochimica Acta.* 2010;98(6):341-5.
74. Malinen LK, Koivula R, Harjula R. Removal of radiocobalt from EDTA-complexes using oxidation and selective ion exchange. *Water Science and Technology.* 2009;60(4):1097-101.
75. Szöke S, Pátzay G, Weiser L. Cobalt(III) EDTA complex removal from aqueous alkaline borate solutions by nanofiltration. *Desalination.* 2005;175(2):179-85.
76. Choo K. Selective removal of cobalt species using nanofiltration membranes. *Environ Sci Technol.* 2002;36(6):1330.
77. Lokshin E. COBALT(II) CATION EXTRACTION FROM SOLUTIONS CONTAINING ETHYLENEDIAMINETETRAACETATE AND OXALATE IONS. *Atomic Energy.* 2011;110(5):347-51.
78. Chesnut DJ, Zubieta J. Solid state coordination chemistry of the copper cyanide-organoamine system: Hydrothermal syntheses and structural characterization of $[\{\text{Cu}_2(\text{bpy})_2(\text{CN})\}\text{Cu}_5(\text{CN})_6]$ and $[\text{Cu}_4(\text{CN})_4(\text{biquin})]$. *Chemical Communications.* 1998(16):1707-8
79. Gopalakrishnan J. Chimie douce approaches to the synthesis of metastable oxide materials. *Chemistry of Materials.* 1995;7(7):1265-75.
80. Colacio E, Dominguez-Vera JM, Lloret F, Moreno Sánchez JM, Kivekäs R, Rodríguez A ym. Hydrothermal syntheses, crystal structures, and properties of two-dimensional homo- and heterometallic cyanide-bridged complexes: $[\text{Cu}_2(\text{CN})_2(\text{bpym})]$ and $[\text{Fe}(\text{bipy})_2(\text{CN})_4\text{Cu}_2]$ (bpym = 2,2'-bipyrimidine, bipy = 2,2'-bipyridine). *Inorg Chem.* 2003;42(13):4209-14.
81. Zhang C, Zhu Y. Synthesis of square Bi_2WO_6 nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts. *Chemistry of Materials.* 2005;17(13):3537-45.

82. Amano F, Nogami K, Abe R, Ohtani B, Preparation and characterization of bismuth tungstate polycrystalline flake-ball particles for photocatalytic reactions. *Journal of Physical Chemistry C*. 2008; 112(25):9320-6.
83. Zhang L. Fabrication of flower-like Bi₂WO₆ superstructures as high performance visible-light driven photocatalysts. *Journal of Materials Chemistry*. 2007; 17(24):2526.
84. Warren BE. X-ray diffraction. New York: Dover Publications, inc.; 1990.
85. Dracopoulos V. ESEM modifications to LEO SUPRA 35 VP FESEM. *Micron*. 2013;44:238.
86. Friel J.J. X-Ray and Image Analysis in Electron Microscopy. . United States of America: Princenton Gamma-Tech; 2003.
87. Castro A, Millan P, Enjalbert R. Structural evolution of the Aurivillius framework in the solid solutions Bi₂WO₆-Sb₂WO₆. *Mater Res Bull*. 1995; 30(7):871-82.
88. Harjula R, Lehto J, Paajanen A, Brodtkin L, Testing of highly selective CoTreat ion exchange media for the removal of radiocobalt and other activated corrosion product nuclides from NPP waste waters. *Proceedings of the WM'99 Conference : HLW, LLW, mixed wastes and environmental restoration - working towards a cleaner environment, Feb 28 - Mar 4 1999, Tucson, Arizona -*. 1999.

Liitteet

Liite 1: Pimeässä tapahtuneiden sorptiokokeiden pH tulokset alussa ja lopussa

BiWO

NaNO ₃	pH alussa	pH lopussa
	2,9	2,6
	5,1	3,3
	7,1	3,6
	9,0	4,4

EDTA	pH alussa	pH lopussa
	3,2	3,4
	5,3	4,7
	7,4	5,9
	9,1	6,2

oksalaatti	pH alussa	pH lopussa
	3,1	3,2
	5,4	5,5
	7,6	6,1
	9,7	7,0

Rauta	pH alussa	pH lopussa
	3,1	3,1
	5,7	4,1
	7,3	4,2
	9,3	4,7

SbBiWO

NaNO ₃ r	pH alussa	pH lopussa
	3,4	4,0
	5,2	4,4
	7,3	4,8
	9,1	5,2

EDTA	pH alussa	pH lopussa
	3,4	4,0
	5,3	4,7
	7,4	5,2
	9,1	5,5

oksalaatti	pH alussa	pH lopussa
	3,1	3,3
	5,4	5,4
	7,6	5,8
	9,7	6,5

Rauta	pH alussa	pH lopussa
	3,1	3,1
	5,7	3,9
	7,3	3,9
	9,3	4,3

Liite 2: UV-reaktori sorptiokokeisen pH tulokset alussa ja lopussa

BiWO

	NaNO ₃		EDTA			Oksaalihappo		
Aika (h)	pH		pH			pH		
kantaliuos	9,2	11,4	7,2	9,4	11,3	7,3	9,3	11,3
0	4,7	9,5	2,8	4,5	7,7	4,7	7,0	9,6
1	4,5	8,1	2,9	4,5	7,5	7,5	8,1	8,6
2	4,6	7,8	2,7	5,1	7,4	8,4	8,5	8,6
4	5,1	7,8	2,8	4,9	7,4	8,7	8,7	8,6
6	5,5	7,7	2,8	4,0	7,4	8,6	8,8	8,8

SbBiWO

	NaNO ₃		EDTA			Okaalihappo		
Aika (h)	pH		pH			pH		
kantaliuos	9,5	11,2	7,4	9,7	11,5	7,6	8,9	11,3
0	4,2	10,0	3,0	3,8	7,6	5,0	5,5	9,6
1	4,1	9,0	3,0	3,8	7,3	7,1	7,5	8,6
2	4,0	8,6	2,9	3,2	7,3	7,7	4,7	8,5
4	3,8	8,6	2,8	3,2	7,2	8,0	8,1	8,7
6	3,7	8,2	2,9	3,1	7,1	8,2	8,2	8,7

Liite 3: Loviisan liuoksen UV-kokeen aktiivisuustulokset

BiWO	0h		2h		4h		6h		24h		
Nuklidi	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	
Co-60	129,1	0,8	129,3	0,9	128,2	0,8	125,6	0,9	117,5	0,8	11,2 %
Co-58	17,1	0,2	16,9	0,3	17,2	0,2	16,3	0,3	15,4	0,2	30,6 %
Mn-54	20,3	0,2	20,8	0,3	20,2	0,3	19,3	0,3	18,6	0,2	14,5 %
Sb-124	7,5	0,1	7,4	0,1	7,4	0,1	7,3	0,1	7,0	0,1	34,2 %
Sb-125	4,4	0,1	4,5	0,2	4,6	0,1	4,7	0,2	4,2	0,1	12,1 %

SbBiWO	0h		2h		4h		6h		24h		
Nuklidi	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	Aktiivisuus Bq/ml	virhe ΔA Bq/ml	
Co-60	127,6	0,9	132,6	0,9	128,3	0,8	129,0	0,9	127,1	0,9	3,9 %
Co-58	16,3	0,3	16,9	0,3	16,4	0,2	17,0	0,3	16,6	0,3	25,4 %
Mn-54	20,6	0,3	23,2	0,3	20,4	0,3	21,0	0,3	20,4	0,3	6,5 %
Sb-124	7,5	0,2	9,2	0,1	7,5	0,1	7,6	0,1	7,5	0,1	29,0 %
Sb-125	4,3	0,2	5,5	0,2	4,3	0,1	4,3	0,2	4,7	0,2	1,6 %